



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

<p>(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C08F 293/00, 2/38</p>	A1	<p>(11) Numéro de publication internationale: WO 99/35177</p> <p>(43) Date de publication internationale: 15 juillet 1999 (15.07.99)</p>
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/02867</p> <p>(22) Date de dépôt international: 23 décembre 1998 (23.12.98)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 97/16779 31 décembre 1997 (31.12.97) FR 98/09780 30 juillet 1998 (30.07.98) FR</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHO-DIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): CORPART, Pascale [FR/FR]; 3, allée des Erables, F-95110 Sannois (FR). CHARMOT, Dominique [FR/FR]; 10, rue Colette Audry, F-93310 Le Pré Saint Gervais (FR). ZARD, Samir [FR/FR]; 6, impasse des 4 Vents, F-91190 Gif sur Yvette (FR). FRANCK, Xavier [FR/FR]; 6, allée de la Résidence la Peupleraie, F-94260 Fresnes en France (FR). BOUHADIR, Ghenwa [LB/FR]; 11, résidence du Château de Courcelles, F-91190 Gif sur Yvette (FR).</p> <p>(74) Mandataire: DUBRUC, Philippe; Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).</p>		
<p>(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p style="text-align: center;">Publiée Avec rapport de recherche internationale.</p>		
<p>(54) Title: METHOD FOR BLOCK POLYMER SYNTHESIS BY CONTROLLED RADICAL POLYMERISATION FROM DITHIO-CARBAMATE COMPOUNDS</p> <p>(54) Titre: PROCEDE DE SYNTHESE DE POLYMERES A BLOCS PAR POLYMERISATION RADICALEIRE CONTROLEE A PARTIR DE COMPOSES DITHIOCARBAMATES</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns a polymerisation method for block polymers of general formula (IA) or (IB) which consists in contacting: an ethylenically unsaturated monomer of formula: $CYY' (=CW-CW')_a = CH_2$, a precursor compound of general formula (IIA) or (IIB), a radical polymerisation initiator.</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-start;"> <div style="width: 45%;"> <p>(57) Abrégé</p> <p>L'invention concerne un procédé de polymérisation de polymères à blocs de formule générale (IA) ou (IB), procédé dans lequel on met en contact: un monomère éthyléniquement insaturé de formule: $CYY' (=CW - CW')_a = CH_2$; un composé précurseur de formule générale (IIA) ou (IIB); un initiateur de polymérisation radicalaire.</p> </div> <div style="width: 50%;"> $\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{Z} - \text{C} - \text{S} - \left[\begin{array}{c} \text{Y} \\ \\ \text{C} - (\text{CW} = \text{CW}')_a - \text{CH}_2 \\ \\ \text{Y}' \end{array} \right]_m \left[\begin{array}{c} \text{X} \\ \\ \text{C} - (\text{CV} = \text{CV}')_b - \text{CH}_2 \\ \\ \text{X}' \end{array} \right]_n - \text{R}^1 \quad (\text{IA}) \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{R}^2\text{R}^2\text{N} - \text{C} - \text{S} - \left[\begin{array}{c} \text{Y} \\ \\ \text{C} - (\text{CW} = \text{CW}')_a - \text{CH}_2 \\ \\ \text{Y}' \end{array} \right]_m \left[\begin{array}{c} \text{X} \\ \\ \text{C} - (\text{CV} = \text{CV}')_b - \text{CH}_2 \\ \\ \text{X}' \end{array} \right]_n - \text{R}^1 \quad (\text{IB}) \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{Z} - \text{C} - \text{S} - \left[\begin{array}{c} \text{X} \\ \\ \text{C} - (\text{CV} = \text{CV}')_b - \text{CH}_2 \\ \\ \text{X}' \end{array} \right]_n - \text{R}^1 \quad (\text{IIA}) \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{R}^2\text{R}^2\text{N} - \text{C} - \text{S} - \left[\begin{array}{c} \text{X} \\ \\ \text{C} - (\text{CV} = \text{CV}')_b - \text{CH}_2 \\ \\ \text{X}' \end{array} \right]_n - \text{R}^1 \quad (\text{IIB}) \end{array}$ </div> </div>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brsil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

**PROCEDE DE SYNTHESE DE POLYMERES A BLOCS
PAR POLYMERISATION RADICALAIRE CONTROLEE
A PARTIR DE COMPOSES DITHIOCARBAMATES**

5 La présente invention concerne un nouveau procédé de polymérisation radicalaire donnant accès à des copolymères à blocs.

 Les copolymères à blocs sont habituellement préparés par polymérisation ionique. Ce type de polymérisation présente plusieurs inconvénients :

- 10 - elle ne permet la polymérisation que de certains types de monomères apolaires, notamment le styrène et le butadiène,
 - elle requiert un milieu réactionnel particulièrement pur et des températures souvent inférieures à l'ambiante de manière à minimiser les réactions parasites.

 Les contraintes de mise en oeuvre sont donc sévères.

15

 La polymérisation radicalaire présente l'avantage d'être mise en oeuvre facilement sans que des conditions de pureté excessives soient respectées et à des températures égales ou supérieures à l'ambiante. Au cours de cette polymérisation, les macroradicaux, dotés d'un temps de vie très faible, se recombinent de façon irréversible par couplage ou
20 dismutation. Lorsque la polymérisation se déroule en présence de plusieurs comonomères, la variation de composition du mélange est infiniment faible devant le temps de vie du macroradical de sorte que les chaînes présentent un enchaînement des unités monomères statistique et non un enchaînement séquencé.

 Par conséquent, jusqu'à récemment il n'existait pas de procédé de polymérisation
25 radicalaire permettant d'obtenir des polymères à blocs.

 Depuis, un nouveau procédé de polymérisation radicalaire s'est développé : il s'agit de la polymérisation radicalaire dite "contrôlée" ou "vivante". Cette polymérisation radicalaire contrôlée procède par croissance par propagation de macroradicaux.

30 Plusieurs techniques de polymérisation radicalaire contrôlée sont à présent connues, dans lesquelles les extrémités de chaînes de polymères peuvent être réactivées sous forme de radical par scission homolytique de liaison (par exemple C-O, ou C-Halogène).

35 La polymérisation radicalaire contrôlée présente donc les aspects distinctifs suivants :

1. le nombre de chaînes est fixe pendant toute la durée de la réaction,
2. les chaînes croissent toutes à la même vitesse, ce qui se traduit par :

- une augmentation linéaire des masses moléculaires avec la conversion,
- une distribution des masses resserrée,

3. la masse moléculaire moyenne est contrôlée par le rapport molaire monomère / précurseur de chaîne,

5 4. la possibilité de préparer des copolymères à blocs.

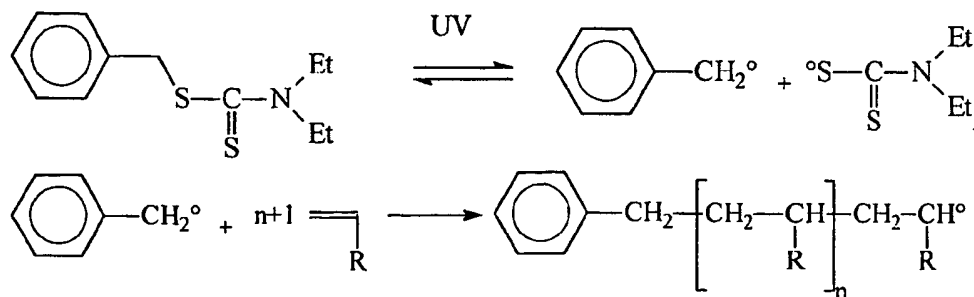
Le caractère contrôlé est d'autant plus marqué que la vitesse de consommation du précurseur de chaîne est très grande devant la vitesse de croissance des chaînes (propagation). Il existe des cas où ce n'est pas toujours vrai et les conditions 1 et 2 ne sont pas observées, néanmoins, il est toujours possible de préparer des copolymères à blocs.

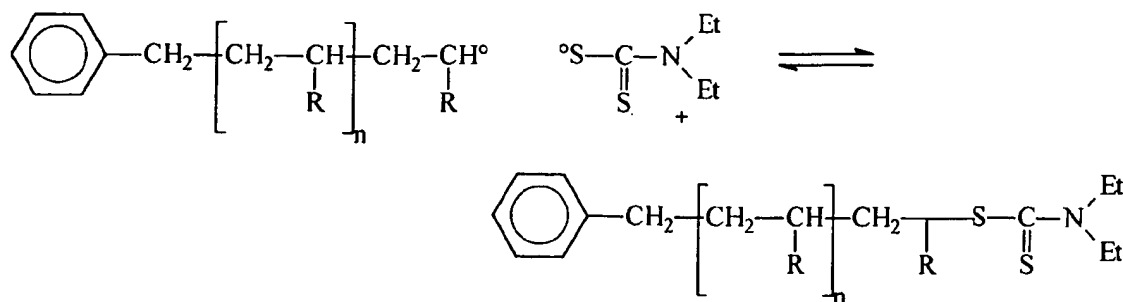
Plusieurs approches ont été décrites pour contrôler la polymérisation radicalaire. La plus couramment citée consiste à introduire dans le milieu des contre-radicaux qui se combinent de façon réversible avec les macroradicaux en croissance, comme par exemple les radicaux nitroxyles (Georges *et al.*, *Macromolecules*, **26**, 2987,(1993)). Cette technique est caractérisée par des température élevées pour labiliser la liaison C-O.

Une autre méthode appelée *Atom Transfer Radical Polymerization* fait appel à des sels de métaux de transition associés à des ligands organiques et un amorceur constitué généralement d'un halogénure organique ; le contrôle de la polymérisation est rendu possible par l'activation réversible de la liaison C-Halogène (Matyjaszewski K., *PCT WO 96/30421*). Un inconvénient de cette polymérisation est qu'elle nécessite une quantité stoechiométrique de métal par chaîne précurseur.

Otsu (Otsu *et al.*, *Makromol. Chem. Rapid Comm.*, **3**,127-132,(1982), Otsu *et al. ibid*, **3**,123-140,(1982), Otsu *et al.*, *Polymer Bull.*, **7**,45,(1984), *ibid*, **11**,135,(1984), Otsu *et al.*, *J.Makromol. Sci. Chem.*, **A21**,961,(1984), Otsu *et al.*, *Macromolecules*, **19**,2087,(1989)), a montré que certains sulfures organiques, particulièrement les dithiocarbamates, permettaient sous irradiation UV de faire croître des chaînes de façon contrôlée, selon le principe :

30





Réaction 1

Le principe repose sur la photolyse de la liaison C-S qui régénère le macroradical carboné, d'une part, et le radical dithiocarbamyl, d'autre part. Le caractère contrôlé de la réaction est dû à la réversibilité de la liaison C-S sous irradiation UV. Il est ainsi possible d'obtenir des copolymères à blocs. En revanche la vitesse d'échange en espèces propageantes et espèces "dormantes" de la réaction 1 ci-dessus n'est pas très grande par rapport à la vitesse de propagation ce qui a pour conséquence de générer des distributions en masses moléculaires relativement larges. Ainsi, l'indice de polydispersité ($I_p = M_w/M_n$) est compris entre 2 et 5 (Otsu *et al.*, 25,7/8,643-650,(1989)).

Les disulfures de xanthates et de dithiocarbamates sont eux-mêmes bien connus comme agents de transferts en polymérisation radicalaire conventionnelle en mode thermique et en présence d'amorçeur, mais aucun n'a permis à ce jour de contrôler la polymérisation, encore moins de produire des copolymères à blocs.

Jusqu'à présent il était connu que les disulfures (tetra-alkylthiurame disulfure, di-isopropylxanthate disulfure, mercaptobenzothiazole disulfure) étaient activables thermiquement ou sous irradiation UV, alors que les monosulfures (dithiocarbamates, xanthates substitués) étaient activables uniquement sous irradiation UV (Roha *et al.*, *Macromol. Symp.*, 91, 81-92, (1995), Okawara *et al.*, *Bull. of the Tokyo Inst. of Techn.*, n° 78, 1966).

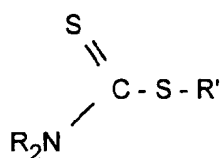
La polymérisation radicalaire contrôlée faisant appel à une source d'irradiation UV est cependant très difficile à mettre en œuvre, particulièrement d'un point de vue industriel, car la pénétration des photons UV dans le milieu de polymérisation est limitée, tant par des phénomènes d'absorption (la plupart des monomères éthyléniques absorbent dans la plage 210-280 nm), que par les phénomènes de diffusion dans les milieux dispersés (suspension, émulsion).

D'autre part, il a été montré (Turner *et al.*, *Macromolecules*, 23,1856-1859, (1990)) que la photopolymérisation en présence de dithiocarbamate génère du disulfure de carbone et peut s'accompagner d'une perte de contrôle de la polymérisation.

Pour ces raisons, on cherche donc à développer une technique permettant d'accéder à des copolymères à blocs par un procédé sans irradiation UV, de préférence par amorçage thermique. Or, à ce jour, aucun système de polymérisation radicalaire contrôlé n'a pu être mis en évidence avec des composés dithiocarbamates en l'absence
5 de source UV.

Le document WO 98/01478 décrit un procédé de préparation de polymères à blocs par polymérisation radicalaire contrôlée. Selon ce document, un tel procédé ne peut être mis en oeuvre à l'aide de composés, dits agents de transferts de chaîne, choisis parmi les dithiocarbamates, de formule générale :

10



La polymérisation radicalaire contrôlée présente un avantage sur la polymérisation radicalaire conventionnelle lorsqu'il s'agit de préparer des chaînes de bas poids
15 moléculaires et fonctionnalisées (télomères réactifs). De tels polymères sont recherchés pour des applications spécifiques telles que, par exemple, revêtements et adhésifs.

Ainsi, lorsque l'on cherche à synthétiser des chaînes greffées avec en moyenne 2 comonomères fonctionnels, la fraction de chaînes avec au plus un site fonctionnel devient importante quand le degré de polymérisation moyen est inférieur à une valeur
20 seuil (e.g. 20 ou 30). La polymérisation radicalaire contrôlée permet, elle, de réduire, voire inhiber, la formation de ces oligomères à zéro ou un site fonctionnel qui dégradent les performances en application.

Un but de la présente invention est de proposer un nouveau procédé de polymérisation radicalaire contrôlée pour la synthèse de polymères à blocs à partir de
25 dithiocarbamates.

Un autre but de la présente invention est de proposer un nouveau procédé de polymérisation radicalaire contrôlée pour la synthèse de polymères à blocs à partir de dithiocarbamates en l'absence de source UV.

30 Un autre but est de proposer un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée pour la synthèse de polymères à blocs à partir de tous types de monomères.

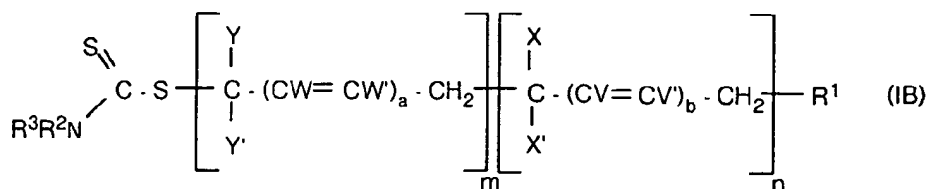
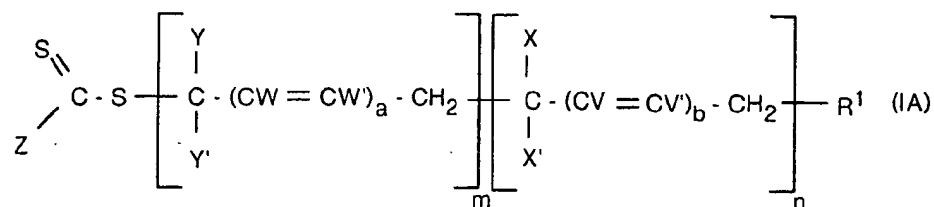
Un autre but est de proposer un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée pour la synthèse de polymères à blocs ne contenant pas d'impuretés métalliques néfastes à leur utilisation.

Un autre but est de proposer un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée pour la synthèse de copolymères à blocs, lesdits polymères étant fonctionnalisés en bout de chaîne.

Un autre but est de proposer un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée pour la synthèse de polymères et de copolymères à blocs présentant un indice de polydispersité faible.

Un autre but est de proposer un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée pour la synthèse d'oligomères présentant un taux de fonctions constant de chaîne à chaîne.

Dans ces buts, l'invention concerne un procédé de préparation de polymères à blocs de formule générale (IA) ou (IB) :



dans lesquelles :

- R^1 représente :

- un groupe (i) alkyle, acyle, aryle, alcène ou alcyne éventuellement substitué, ou
 - un cycle (ii) carboné, saturé ou non, éventuellement substitué ou aromatique, ou
 - un hétérocycle (iii), saturé ou non, éventuellement substitué ou aromatique,
- ces groupes et cycles (i), (ii) et (iii) pouvant être substitués par des groupes phényles substitués, des groupes aromatiques substitués ou des groupes :
- alkoxycarbonyle ou aryloxy carbonyle ($-\text{COOR}$), carboxy ($-\text{COOH}$), acyloxy ($-\text{O}_2\text{CR}$),
 - carbamoyle ($-\text{CONR}_2$), cyano ($-\text{CN}$), alkylcarbonyle, alkylarylcabonyle,
 - arylcarbonyle, arylalkylcarbonyle, phtalimido, maleïmido, succinimido, amidino,
 - guanidimo, hydroxy ($-\text{OH}$), amino ($-\text{NR}_2$), halogène, allyle, époxy, alkoxy ($-\text{OR}$), S-
 - alkyle, S-aryle, organosilyle, des groupes présentant un caractère hydrophile ou
 - ionique tels que les sels alcalins d'acides carboxyliques, les sels alcalins d'acide

sulfonique, les chaînes polyoxyde d'alkylène (POE, POP), les substituants cationiques (sels d'ammonium quaternaires),

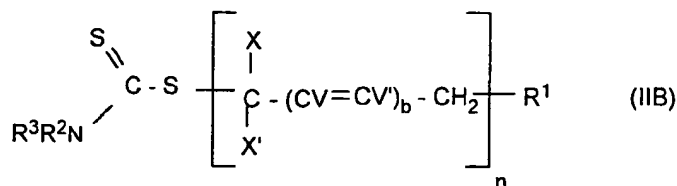
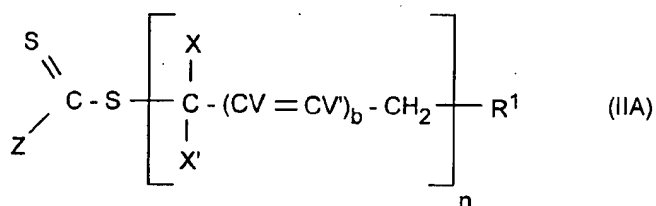
R représentant un groupe alkyle ou aryle,

- 5 - Z est un cycle éventuellement substitué comprenant un atome d'azote par lequel Z est lié au groupe C(=S)-S- de la formule (IA), les autres atomes dudit cycle induisant un effet de délocalisation ou électro-attracteur vis-à-vis de la densité électronique de l'atome d'azote,
- 10 - R^2 et R^3 , identiques ou différents, représentent :
- un groupe (i) alkyle, acyle, aryle, alcène ou alcyne éventuellement substitué, ou
 - un cycle (ii) carboné, saturé ou non, éventuellement substitué ou aromatique, ou
 - un hétérocycle (iii), saturé ou non, éventuellement substitué,
- ces groupes et cycles (i), (ii) et (iii) pouvant être substitués par :
- 15 . des groupes phényles substitués ou des groupes aromatiques substitués,
- . des groupes : alkoxy-carbonyle ou aryloxy-carbonyle (-COOR), carboxy (-COOH), acyloxy (-O₂CR), carbamoyle (-CONR₂), cyano (-CN), alkyl-carbonyle, alkylaryl-carbonyle, aryl-carbonyle, arylalkyl-carbonyle, phthalimido, maleïmido, succinimido, amidino, guanidino, hydroxy (-OH), amino (-NR₂), halogène, allyle,
- 20 époxy, alkoxy (-OR), S-alkyle, S-aryle,
- . des groupes présentant un caractère hydrophile ou ionique tels que les sels alcalins d'acides carboxyliques, les sels alcalins d'acide sulfonique, les chaînes polyoxyde d'alkylène (POE, POP), les substituants cationiques (sels d'ammonium quaternaires),
- 25 R représentant un groupe alkyle ou aryle,
- et, pour au moins R^2 ou R^3 , ces groupes et cycles (i), (ii) et (iii) induisent un effet de délocalisation ou électro-attracteur vis-à-vis de la densité électronique de l'atome d'azote auquel R^2 et R^3 sont liés,
- 30 - V, V', W et W', identiques ou différents, représentent : H, un groupe alkyle ou un halogène,
- X, X', Y et Y', identiques ou différents, représentent H, un halogène ou un groupe choisi parmi R', OR', OCOR', NHCOH, OH, NH₂, NHR', N(R')₂, (R')₂N⁺O⁻, NHCOR',
- 35 CO₂H, CO₂R', CN, CONH₂, CONHR' ou CONR'₂, dans lesquels R' est choisi parmi les groupes alkyle, aryle, aralkyle, alkaryle, alcène ou organosilyle, éventuellement perfluorés et éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes carboxyle, époxy, hydroxyle, alkoxy, amino, halogène ou sulfonique,

- a et b, identiques ou différents, valent 0 ou 1,
 - m et n, identiques ou différents, sont supérieurs ou égaux à 1, et lorsque l'un ou l'autre
- 5 est supérieur à 1, les motifs unitaires répétitifs sont identiques ou différents,

procédé dans lequel on met en contact :

- un monomère éthyléniquement insaturé de formule : $CYY' (= CW - CW')_a = CH_2$,
- 10 - un composé précurseur de formule générale (IIA) ou (IIB) :



15

dans laquelle Z, X, X', V, V', R¹, R² et R³ ont la même signification, et, b et n la même valeur, que précédemment,

- un initiateur de polymérisation radicalaire.
- 20

Le procédé selon l'invention consiste donc à mettre en contact un initiateur de polymérisation radicalaire, un monomère éthyléniquement insaturé et un précurseur de formule générale (IIA) ou (IIB).

- 25 **L'initiateur de polymérisation radicalaire** peut être choisi parmi les initiateurs classiquement utilisés en polymérisation radicalaire. Il peut s'agir par exemple d'un des initiateurs suivants :

- les peroxydes d'hydrogène tels que : l'hydroperoxyde de butyle tertiaire, l'hydroperoxyde de cumène, le t-butyl-peroxyacétate, le t-butylperoxybenzoate, le t-
- 30 butylperoxyoctoate, le t-butylperoxynéodécanoate, le t-butylperoxyisobutyrate, le

peroxyde de lauroyle, le t-amylperoxypivalate, le t-butylperoxypivalate, le peroxyde de dicumyl, le peroxyde de benzoyle, le persulfate de potassium, le persulfate d'ammonium,

- les composés azoïques tels que : le 2-2'-azobis(isobutyronitrile), le 2,2'-azobis(2-butanenitrile), le 4,4'-azobis(4-acide pentanoïque), le 1,1'-azobis(cyclohexane-carbonitrile), le 2-(t-butylazo)-2-cyanopropane, le 2,2'-azobis[2-méthyl-N-(1,1)-bis(hydroxyméthyl)-2-hydroxyéthyl] propionamide, le 2,2'-azobis(2-méthyl-N-hydroxyéthyl)-propionamide, le dichlorure de 2,2'-azobis(N,N'-diméthylèneisobutyramidine), le dichlorure de 2,2'-azobis (2-amidinopropane), le 2,2'-azobis (N,N'-diméthylèneisobutyramide), le 2,2'-azobis(2-méthyl-N-[1,1-bis(hydroxyméthyl)-2-hydroxyéthyl] propionamide), le 2,2'-azobis(2-méthyl-N-[1,1-bis(hydroxyméthyl)éthyl] propionamide), le 2,2'-azobis[2-méthyl-N-(2-hydroxyéthyl) propionamide], le 2,2'-azobis(isobutyramide) dihydrate,

- les systèmes redox comportant des combinaisons telles que :

. les mélanges de peroxyde d'hydrogène, d'alkyle, peresters, percarbonates et similaires et de n'importe lequel des sels de fer, de sels titaneux, formaldéhyde sulfoxyate de zinc ou formaldéhyde sulfoxyate de sodium, et des sucres réducteurs,

. les persulfates, perborates ou perchlorates de métaux alcalins ou d'ammonium en association avec un bisulfite de métal alcalin, tel que le métabisulfite de sodium, et des sucres réducteurs,

. les persulfates de métal alcalin en association avec un acide arylphosphinique, tel que l'acide benzène phosphonique et autres similaires, et des sucres réducteurs.

De préférence, la quantité d'initiateur à utiliser est déterminée de manière à ce que la quantité de radicaux générés soit d'au plus 25 % en mole par rapport à la quantité de composé (IIA) ou (IIB), encore plus préférentiellement d'au plus 15 % en mole.

Comme **monomère éthyléniquement insaturé**, on utilise plus spécifiquement selon l'invention les monomères choisis parmi le styrène ou ses dérivés, le butadiène, le chloroprène, les esters (méth)acryliques, les esters vinyliques et les nitriles vinyliques.

Le butadiène et le chloroprène correspondent au cas où a et b = 1 dans les formules (IA), (IB), (IIA) ou (IIB) et la formule du monomère précédemment donnée.

Par esters (méth)acryliques, on désigne les esters de l'acide acrylique et de l'acide méthacrylique avec les alcools en C₁-C₁₂ hydrogénés ou fluorés, de préférence en C₁-C₈. Parmi les composés de ce type, on peut citer : l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de propyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylate de t-butyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de n-butyle, le méthacrylate d'isobutyle.

Les nitriles vinyliques incluent plus particulièrement ceux ayant de 3 à 12 atomes de carbone, comme en particulier l'acrylonitrile et le méthacrylonitrile.

Il est à noter que le styrène peut être remplacé en totalité ou en partie par des dérivés tels que l'alphaméthylstyrène ou le vinyltoluène.

Les autres monomères éthyléniquement insaturés, utilisables seuls ou en mélanges, ou copolymérisables avec les monomères ci-dessus sont notamment :

- 5 - les esters vinyliques d'acide carboxylique comme l'acétate de vinyle, le Versatate® de vinyle, le propionate de vinyle,
- les halogénures de vinyle,
- les acides mono- et di- carboxyliques insaturés éthyléniques comme l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique, l'acide maléique, l'acide fumarique et
- 10 les mono-alkylesters des acides dicarboxyliques du type cité avec les alcanols ayant de préférence 1 à 4 atomes de carbone et leurs dérivés N-substitués,
- les amides des acides carboxyliques insaturés comme l'acrylamide, le méthacrylamide, le N-méthylolacrylamide ou méthacrylamide, les N-alkylacrylamides.
- les monomères éthyléniques comportant un groupe acide sulfonique et ses sels
- 15 alcalins ou d'ammonium par exemple l'acide vinylsulfonique, l'acide vinylbenzène sulfonique, l'acide α -acrylamidométhylpropanesulfonique, le 2-sulfoéthyléneméthacrylate,
- les amides de la vinylamine, notamment le vinylformamide ou le vinylacétamide,
- les monomères éthyléniques insaturés comportant un groupe amino secondaire, tertiaire ou quaternaire, ou un groupe hétérocyclique contenant de l'azote tel que par
- 20 exemple les vinylpyridines, le vinylimidazole, les (méth)acrylates d'aminoalkyle et les (méth)acrylamides d'aminoalkyle comme le diméthylaminoéthyl(méth)acrylate, le ditertiobutylaminoéthyl(méth)acrylate, le diméthylamino(méth)acrylamide. Il est de même possible d'utiliser des monomères zwitterioniques comme par exemple l'acrylate de
- sulfopropyl(diméthyl)aminopropyle.

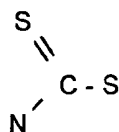
- 25 Pour la préparation des copolymères de formule (IA) ou (IB) pour lesquels $Y = H$ et $Y' = NH_2$, on utilise de préférence à titre de monomères éthyléniquement insaturés les amides de la vinylamine, par exemple le vinylformamide ou le vinylacétamide. Puis le copolymère obtenu est hydrolysé à pH acide ou basique.

- 30 Pour la préparation des copolymères de formule (IA) ou (IB) pour lesquels $Y = H$ et $Y' = OH$, on utilise de préférence à titre de monomères éthyléniquement insaturés les esters vinyliques d'acide carboxylique, comme par exemple l'acétate de vinyle. Puis le copolymère obtenu est hydrolysé à pH acide ou basique.

- 35 Les types et quantités de monomères copolymérisables mis en oeuvre selon la présente invention varient en fonction de l'application finale particulière à laquelle est destiné le polymère à blocs. Ces variations sont bien connues et peuvent être facilement déterminées par l'homme du métier.

Pour que le polymère de formule générale (IA) ou (IB) soit un polymère à blocs, le composé "précurseur" de formule générale (IIA) ou (IIB) doit être un polymère. Donc, n est supérieur ou égal à 1, de préférence supérieur à 5. Les unités monomères de ce polymère peuvent être identiques ou différentes.

- 5 La caractéristique essentielle de l'invention tient à la nature de ce précurseur de formule générale (IIA) ou (IIB). Ce précurseur (IIA) ou (IIB) fait partie de la famille des dithiocarbamates dont la fonction est :



10

Dans le cas des copolymères de la formule (IA) ou des polymères précurseurs de formule (IIA), l'atome d'azote de la fonction dithiocarbamate doit faire partie d'un cycle et les autres atomes dudit cycle doivent présenter un effet électro-attracteur sur le doublet de l'azote de la fonction dithiocarbamate.

- 15 Ce cycle Z comprenant l'azote de la fonction dithiocarbamate peut être de différentes natures du moment qu'il existe un effet électro-attracteur sur le doublet de l'azote.

Compte-tenu du procédé, les polymères multi-bloc de formule (IA) présentent les mêmes caractéristiques pour ce qui concerne le cycle Z.

- 20 Dans les composés de formule (IA) et (IIA), le cycle Z est un cycle à base d'atomes de carbone.

Ce cycle carboné peut comprendre au moins un autre hétéroatome que l'azote qui lie le cycle à -C(=S)-S- ; cet hétéroatome peut être choisi parmi O, S, N et/ou P. Il s'agit de préférence de O ou N.

- 25 Le cycle Z peut être un cycle aromatique ou hétéroaromatique.

Le cycle Z peut être fonctionnalisé et comprendre au moins un des groupes fonctionnels suivants : carbonyle (C=O), SO₂, POR", R" représentant un groupe alkyl, aryl, OR, SR, NR₂ avec R représentant un groupe alkyle ou aryle, identiques ou différents. De préférence, le groupe fonctionnalisé est carbonyle.

- 30 Il est également préférable que le groupe fonctionnalisé soit directement lié à l'azote de la fonction dithiocarbamate.

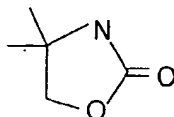
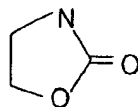
- Le cycle Z peut être substitué par au moins l'un des groupes suivants : alkyle, aryle, alkoxy-carbonyle ou aryloxy-carbonyle (-COOR), carboxy (-COOH), acyloxy (-O₂CR), carbamoyle (-CONR₂), cyano (-CN), alkyl-carbonyle, alkylaryl-carbonyle, aryl-carbonyle, arylalkyl-carbonyle, phthalimido, maléïmido, succinimido, amidino, 35 guanidino, hydroxy (-OH), amino (-NR₂), halogène, allyle, époxy, alkoxy (-OR), S-alkyle,

S-aryle, des groupes présentant un caractère hydrophile ou ionique tels que les sels alcalins d'acides carboxyliques ou les sels alcalins d'acide sulfonique, les chaînes polyoxyde d'alkylène (POE, POP), les substituants cationiques (sels d'ammonium quaternaires), R représentant un groupe alkyle ou aryle.

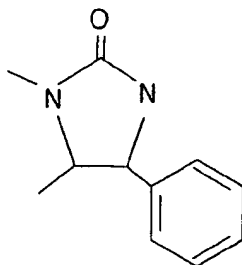
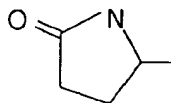
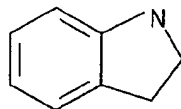
- 5 Le cycle Z peut également être substitué par au moins un cycle carboné ou un hétérocycle, éventuellement aromatique et/ou substitué par l'un des groupes précédents. Dans ce dernier cas, et selon une variante préférée, le cycle Z et son substituant cyclique ont deux atomes communs.

Le cycle Z est de préférence choisi parmi l'un des cycles suivants :

10



15



20

De même, dans le cas des copolymères de la formule (IB) ou des polymères précurseurs de formule (IIB), l'atome d'azote de la fonction dithiocarbamate doit être lié à des groupes R² et R³ dont l'un au moins induit un effet de délocalisation ou électro-attracteur vis-à-vis de la densité électronique de l'atome d'azote de la fonction dithiocarbamate.

25

Selon une première variante, R^2 et/ou R^3 exercent un effet π attrateur. A cet effet, R^2 et/ou R^3 peuvent représenter un groupe carbonyle ou (hétéro)aromatique.

Selon une deuxième variante, R^2 et/ou R^3 exercent un effet Σ attrateur. A cet effet, R^2 et/ou R^3 peuvent représenter un groupe alkyle substitué par des groupes électro-attrateurs.

En ce qui concerne le substituant R^1 des composés de formule (IA), (IB), (IIA) et (IIB), il représente de préférence :

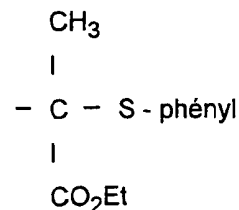
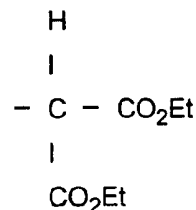
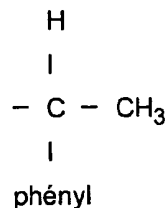
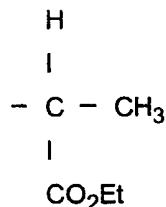
- un groupe de formule $CR^{11}R^{12}R^{13}$, dans laquelle :

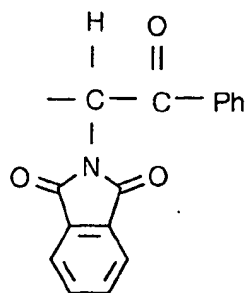
. R^{11} , R^{12} et R^{13} représentent des groupes (i), (ii) ou (iii) tels que définis ci-dessus, ou

. $R^{11} = R^{12} = H$ et R^{13} est un groupe aryle, alcène ou alcyne,

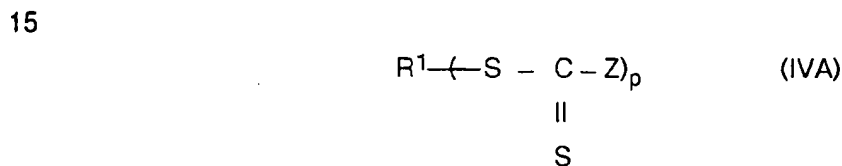
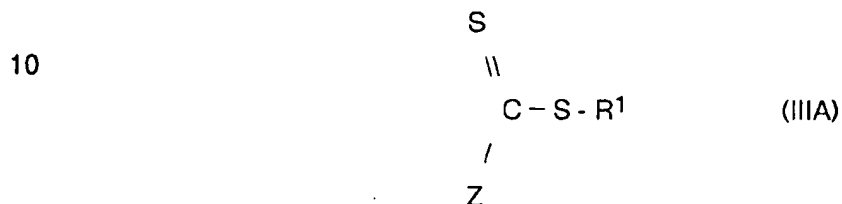
- ou un groupe $-COR^{14}$ dans lequel R^{14} représente un groupe (i), (ii) ou (iii) tels que définis ci-dessus.

Il peut notamment être choisi parmi les groupes suivants :





Le polymère précurseur de formule (IIA) peut être issu de la polymérisation
 5 radicalaire d'un monomère éthyléniquement insaturé de formule : $\text{CXX}' (= \text{CV} - \text{CV}')_b = \text{CH}_2$ par mise en contact dudit monomère avec un initiateur de polymérisation radicalaire et un composé de formule générale (IIIA) ou (IVA) :

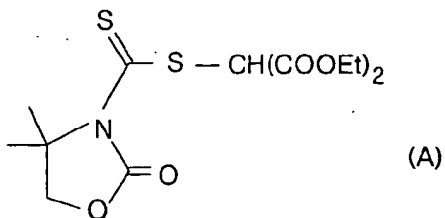


p étant compris entre 2 et 10, de préférence entre 2 et 5.

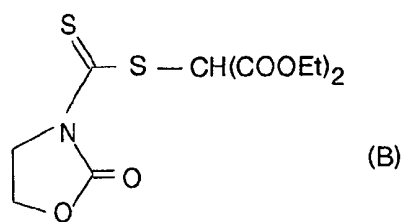
20 Dans les formules générales (IIIA) ou (IVA), les symboles Z et R¹ ont la même signification que précédemment. Les préférences quant à ses symboles sont les mêmes que ci-dessus.

Parmi les composés de formule (IVA), lorsque p = 2, R¹ peut être choisi parmi les groupes - CH₂ - phényl - CH₂ - ou - (CH₂)_q -, avec q compris entre 2 et 10.

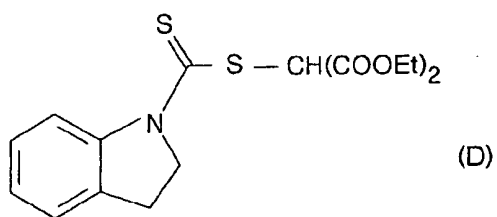
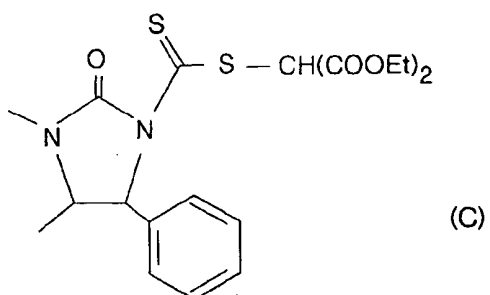
25 Selon les variantes préférées, le composé de formule (IIIA) est choisi parmi ceux de formules (A) à (E) suivantes :



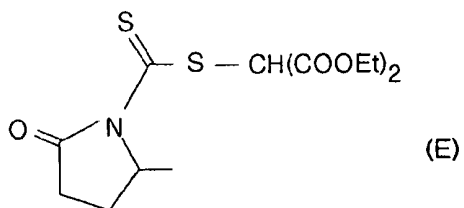
14



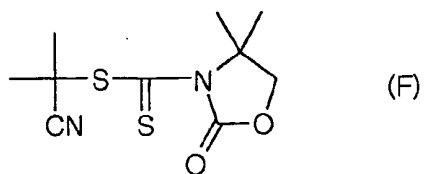
5



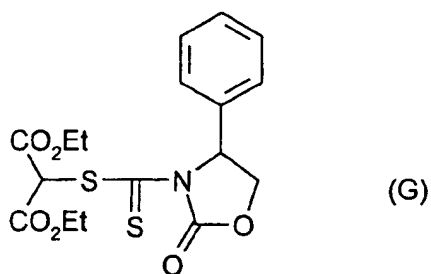
10



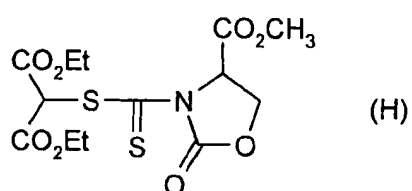
15



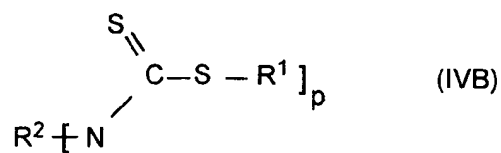
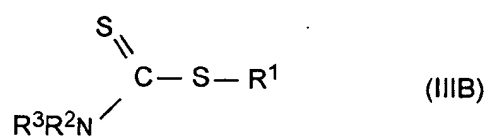
15



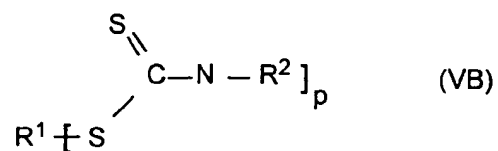
5



De même, le composé précurseur de formule générale (IIB) peut être issu de la polymérisation radicalaire d'un monomère éthyléniquement insaturé de formule : CXX' (= CV - CV')_b = CH₂ au cours de laquelle ledit monomère est mis en contact avec un initiateur de polymérisation radicalaire et un composé de formule générale (IIIB), (IVB) ou (VB) :



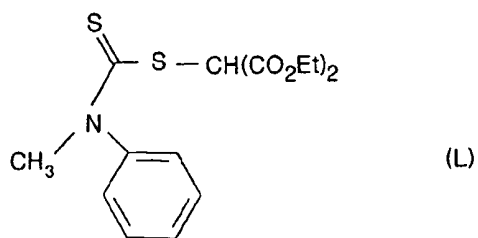
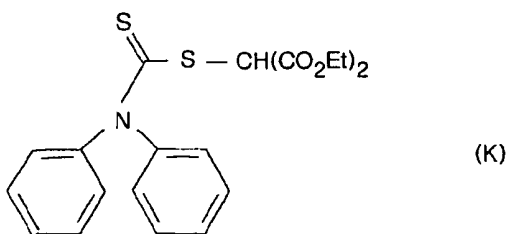
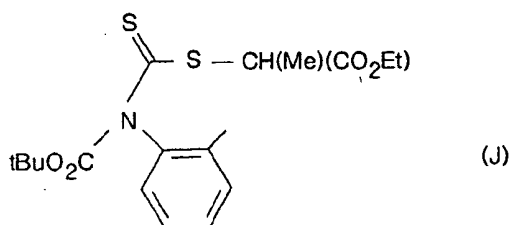
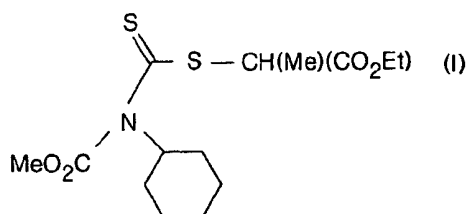
15



p étant compris entre 2 et 10

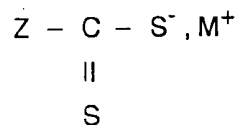
Dans les formules générales (IIIB), (IVB) ou (VB), les symboles R¹, R² et R³ ont la même signification que précédemment. Les préférences quant à ses symboles sont les mêmes que ci-dessus.

Selon les variantes préférées, le composé de formule (IIIB) est choisi parmi les
5 composés de formules suivantes :



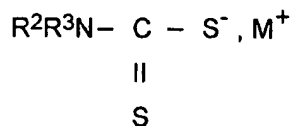
15

Les composés de formule (IIIA) ou (IIIB) sont obtenus en général par réaction de l'amine correspondante sur CS₂ de manière à obtenir les sels de formules :



20

ou



5 dans lesquelles M représente le sodium, le potassium ou le lithium.

Ce sel est ensuite mis en contact avec un dérivé halogéné Hal-R¹ (Hal représente Cl, Br, ou I) pour donner le précurseur de formule (IIIA) ou (IIIB).

10 Lors de la synthèse du polymère précurseur de formule (IIA) ou (IIB), les initiateurs de polymérisation radicalaire et les monomères éthyléniquement insaturés sont du type de ceux précédemment cités.

Le procédé complet de synthèse d'un polymère à blocs de formule (IA) ou (IB) selon l'invention peut donc consister à :

15 (1) synthétiser un polymère par mise en contact d'un monomère éthyléniquement insaturé de formule : CXX' (= CV - CV')_b = CH₂, d'un initiateur de polymérisation radicalaire et d'un composé de formule (IIIA), (IIIB), (IVA), (IVB) ou (VB),

20 (2) utiliser ce polymère obtenu à l'étape (1) en tant que précurseur de formule générale (IIA) ou (IIB) pour préparer un polymère dibloc par mise en contact avec un nouveau monomère éthyléniquement insaturé de formule : CYY' (= CW - CW')_a = CH₂ et un initiateur de polymérisation radicalaire,

Cette étape (2) peut être répétée autant de fois que voulu avec de nouveaux monomères pour synthétiser de nouveaux blocs et obtenir un polymère multibloc.

25 Comme indiqué précédemment, pour la préparation des précurseurs de formule (IIA) ou (IIB) pour lesquels X = H et X' = NH₂, on utilise de préférence à titre de monomères éthyléniquement insaturés les amides de la vinylamine, par exemple le vinylformamide ou le vinylacétamide. Puis le polymère obtenu est hydrolysé à pH acide ou basique.

30 De même, pour la préparation des précurseurs de formule (IIA) ou (IIB) pour lesquels X = H et X' = OH, on utilise de préférence à titre de monomères éthyléniquement insaturés les esters vinyliques d'acide carboxylique, comme par exemple l'acétate de vinyle. Puis le polymère obtenu est hydrolysé à pH acide ou basique.

35 Selon ce principe, l'invention concerne donc également un procédé de préparation de polymères multiblocs, dans lequel on répète au moins une fois la mise en oeuvre du procédé précédemment décrit en utilisant :

- des monomères différents de la mise en oeuvre précédente, et

- à la place du composé précurseur de formule (IIA) ou (IIB) le polymère à blocs issu de la mise en oeuvre précédente.

Si on répète la mise en oeuvre une fois, on obtiendra un polymère tribloc, si on le répète une deuxième fois, on obtiendra un polymère "quadribloc", et ainsi de suite. De
5 cette manière, à chaque nouvelle mise en oeuvre, le produit obtenu est un polymère à blocs présentant un bloc polymère supplémentaire.

Donc, pour la préparation de polymères multiblocs, le procédé consiste à répéter plusieurs fois la mise en oeuvre du procédé précédent sur le polymère à blocs issu de chaque mise en oeuvre précédente avec des monomères différents.

10 Selon ce procédé de préparation de polymères multiblocs, lorsque l'on souhaite obtenir des polymères à blocs homogènes et non à gradient de composition, et si toutes les polymérisations successives sont réalisées dans le même réacteur, il est essentiel que tous les monomères utilisés lors d'une étape aient été consommés avant que la polymérisation de l'étape suivante ne commence, donc avant que les nouveaux
15 monomères ne soient introduits.

Les composés de formule (IVA) et (IVB) sont particulièrement intéressants car ils permettent de faire croître une chaîne polymère sur au moins deux sites actifs. Avec ce type de composé, il est possible d'économiser des étapes de polymérisation pour obtenir
20 un copolymère à n blocs.

Ainsi, si p vaut 2, le premier bloc est obtenu par polymérisation d'un monomère M1 en présence du composé de formule (IVA) ou (IVB). Ce premier bloc peut ensuite croître à chacune de ses extrémités par polymérisation d'un deuxième monomère M2. Un copolymère tribloc est obtenu. Ce copolymère tribloc peut, lui-même, croître à chacune
25 de ses extrémités par polymérisation d'un troisième monomère M3. Ainsi, un copolymère "pentabloc" est obtenu en seulement trois étapes.

Si p est supérieur à 2, le procédé permet d'obtenir des homopolymères ou des copolymères à blocs dont la structure est "multi-bras" ou hyperbranchée.

30 La polymérisation est mise en oeuvre selon toute méthode connue de l'homme du métier. Elle peut être réalisée en masse, en solution ou en émulsion. La température peut varier entre la température ambiante et 150°C selon la nature des monomères utilisés. Le procédé est mis en oeuvre en l'absence de source UV.

Le procédé selon l'invention présente l'avantage de conduire à des polymères à
35 blocs présentant un indice de polydispersité faible.

Il permet également de contrôler la masse moléculaire des polymères.

L'invention concerne donc aussi les polymères à blocs susceptibles d'être obtenus par le procédé précédent.

Ces polymères présentent, en général, un indice de polydispersité (Ip) d'au plus 2, de préférence d'au plus 1,5.

5 Les polymères à blocs préférés sont ceux présentant au moins deux blocs polymères choisis parmi les associations suivantes :

- polystyrène/polyacrylate de méthyle
- polystyrène/polyacrylate d'éthyle,
- polystyrène/polyacrylate de tertiobutyle,
- 10 - polyacrylate d'éthyle/polyacétate de vinyle,
- polyacrylate de butyle/polyacétate de vinyle
- polyacrylate de tertiobutyle/polyacétate de vinyle.

Enfin, le procédé de synthèse des polymères précurseurs de formule générale (IIA) ou (IIB) permet également de synthétiser des polymères présentant un faible indice de polydispersité. Ces polymères précurseurs présentent, en général, un indice de polydispersité d'au plus 2, de préférence d'au plus 1,5.

De préférence, pour ces polymères précurseurs de formule générale (IIA) ou (IIB), n est supérieur ou égal à 6.

20 Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

EXEMPLES

25 1. SYNTHÈSE DES COMPOSÉS PRÉCURSEURS DE FORMULE (IIIA) ou (IIIB)

Exemple 1.1 : Synthèse du dithiocarbamate de formule (A)

30 Dans un ballon, on dissout 17,8 g de 2-amino-2-méthyl-1-propanol dans 100 ml d'une solution 0,1M d'éthanolate de sodium dans l'éthanol. On ajoute ensuite 24 ml de diéthylcarbonate et la solution obtenue est agitée pendant 24 heures. Le solvant est alors évaporé. Après séchage, on obtient 17,26 g de 5,5-diméthyl-2-oxazolidone avec un rendement de 75 %.

35 On lave 5,28 g d'hydrure de sodium à 50 % par du pentane. On l'ajoute à un mélange THF/DMSO (100 ml THF/100 ml DMSO). Cette solution est refroidie à 0°C. On y ajoute 11,5 g de 5,5-diméthyl-2-oxazolidone obtenue à l'issue de la première étape. Le système de refroidissement est interrompu et le milieu réactionnel est agité pendant 1h30, il apparaît alors un précipité blanc. La température est de nouveau portée à 0°C et

1 équivalent de CS_2 (7,6 g) est ajouté. La solution se colore en rouge et l'agitation est maintenue jusqu'à ce que le milieu réactionnel soit parfaitement limpide (environ 3 heures). La solution est alors reprise par de l'eau et extraite au dichlorométhane.

La phase aqueuse est récupérée et additionnée par 50 ml d'éthanol et 16,2 ml de chloromalonate de diéthyle. L'agitation est maintenue toute la nuit à température ambiante et la solution jaune obtenue est concentrée sous vide avant d'être reprise par une solution aqueuse saturée en chlorure de sodium. Enfin, elle est extraite par de l'éther.

On isole 7,9 g de dithiocarbamate de formule (A) par chromatographie sur colonne. Le rendement est de 23 %.

Exemple 1.2 : Synthèse du dithiocarbamate de formule (B)

On lave 2,6 g d'hydruure de sodium à 50 % par du pentane. Il est ensuite introduit dans un mélange THF/DMSO (200 ml THF / 200 ml DMSO). On ajoute ensuite 4,35 g d'oxazolidone et la solution est agitée une heure à température ambiante. Un précipité blanc apparaît.

Le milieu réactionnel est alors refroidi à -20°C et on ajoute 3,6 ml de CS_2 . La solution se colore en orange. Elle est agitée 10 min à -20°C puis 2 heures à 0°C . Le milieu réactionnel est de nouveau refroidi à -20°C et on ajoute 4 ml de chloromalonate de diéthyle. La solution est agitée 10 min à -20°C , 1 heure à 0°C et 1 heure à température ambiante.

Le milieu réactionnel est repris par de l'éther et la phase organique est lavée par de l'eau, puis par une solution saturée en chlorure de sodium.

On isole 2,6 g de dithiocarbamate de formule (B) par chromatographie sur colonne. Le rendement est de 23 %.

Exemple 1.3 : Synthèse du dithiocarbamate de formule (C)

On mélange 66 g d'éphédrine à 72 g d'urée. Le mélange est chauffé à 170°C pendant 30 minutes puis à 200°C pendant 2 heures. Après refroidissement à température ambiante, on ajoute 200 ml d'eau. Le précipité blanc qui se forme est filtré et lavé avec une solution aqueuse à 5 % d'acide chlorhydrique, puis recristallisé dans l'éthanol. On obtient 28 g de 1,5-diméthyl-4-phényl-2-imidazolidone avec un rendement de 37 %.

On lave 2,6 g d'hydruure de sodium à 50 % avec du pentane et on ajoute un mélange THF/DMSO (200 ml THF / 200 ml DMSO). On ajoute 9,5 g de 1,5-diméthyl-4-phényl-2-imidazolidone précédemment obtenue et la solution est agitée une heure à

température ambiante. Le milieu réactionnel est alors refroidi à 0°C et on y ajoute 3 ml de CS₂. La solution devient orange. Elle est agitée à 0°C pendant 2 heures. Le milieu réactionnel est repris par 100 ml d'eau et extrait par du dichlorométhane.

La phase aqueuse est récupérée et on ajoute 100 ml d'éthanol, puis 4 ml de chloromalonate de diéthyle. L'agitation est maintenue pendant 2 heures et le milieu réactionnel est repris par de l'acétate d'éthyle. La phase organique ainsi obtenue est lavée par de l'eau puis par une solution saturée en chlorure de sodium avant d'être concentrée sous vide.

On isole 4,5 g de dithiocarbamate de formule (C) par chromatographie sur colonne. Le rendement est de 42 %.

Exemple 1.4 : Synthèse du dithiocarbamate de formule (D)

On lave 2,6 g d'hydruure de sodium à 50 % avec du pentane, puis on ajoute un mélange THF/DMSO (50 ml THF / 50 ml DMSO). On ajoute ensuite 5,5 ml d'indoline au mélange et la solution est agitée 1 heure à température ambiante.

Elle est ensuite refroidie à 0°C et on y ajoute 3,6 ml de CS₂. La solution devient orange. Elle est agitée à 0°C pendant 2 heures. Le milieu réactionnel est repris par 100 ml d'eau et lavé au dichlorométhane.

La phase aqueuse est récupérée et on ajoute 100 ml d'éthanol et 6,4 ml de chloromalonate de diéthyle. La solution est agitée pendant 2 heures, puis reprise par de l'éther. La phase organique ainsi obtenue est lavée par de l'eau, puis par une solution saturée en chlorure de sodium avant d'être concentrée.

On isole 11 g de dithiocarbamate de formule (D) par chromatographie sur colonne sous forme de cristaux jaunes. Le rendement est de 79 %.

Exemple 1.5 : Synthèse du dithiocarbamate de formule (E)

On ajoute 1 g de 5-méthyl-2-pyrrolidinone dans 20 ml d'un mélange 1/1 THF/DMSO. On y ajoute 0,56 g de potasse, puis 1 ml d'eau et 0,6 ml de CS₂. Le milieu réactionnel est agité pendant 1 heure ; la solution devient rouge-noir.

Elle est refroidie à 0°C et on ajoute 1 ml de chloromalonate de diéthyle. L'agitation est maintenue pendant 30 minutes à 0°C puis pendant 2 heures à température ambiante. Le milieu réactionnel est repris par de l'eau et extrait à l'acétate d'éthyle. La phase organique est récupérée et lavée par de l'eau, puis par une solution concentrée en chlorure de sodium avant d'être concentrée sous vide.

On isole 0,86 g de dithiocarbamate de formule (E) par chromatographie sur colonne sous forme d'huile jaune. Le rendement est de 26 %.

Exemple 1.6 : Synthèse du dithiocarbamate de formule (F)

On lave 1,76 g de NaH à 50 % (30 mmol) par du pentane, puis on ajoute 50 ml de THF et 50 ml de DMSO. On refroidit cette solution à 0°C, puis on ajoute 3,8 g d'imidazolidinone (30 mmol). On enlève le bain froid.

Après 1h30, un précipité blanc s'est formé. On refroidit à 0°C, puis on ajoute CS₂. La solution se colore en rouge et l'agitation est prolongée jusqu'à ce que la solution soit limpide (3 heures).

La solution est alors hydrolysée par de l'eau et extraite au dichlorométhane. On ajoute 200 ml d'acétone à la phase aqueuse puis 4,2 g d'iode.

Après 2 heures d'agitation à température ambiante, la solution obtenue est jaune ; elle est concentrée sous vide avant d'être diluée par une solution saturée en NaCl et extraite par de l'éther.

La purification du brut réactionnel par chromatographie sur colonne (heptane/acétate d'éthyle dans un rapport 9/1) permet d'isoler 4,2 g de dimère. Le rendement est de 67 %.

On met 2 g de dimère (5,2 mmol) en solution dans 10 ml de 1,2-dichloroéthane. On ajoute 1,12 g (6,8 mmol) d'AIBN et la solution est chauffée à reflux sous argon pendant 6 heures. Le solvant est ensuite évaporé et le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne (dichlorométhane/heptane dans un rapport 9/1 puis 7/3). On obtient 2,34 g de dithiocarbamate de formule (F), soit un rendement de 33 %.

Exemple 1.7 : Synthèse du dithiocarbamate de formule (G)

25

Dans un ballon, on met en solution 6,8 g de phénylglycinol (50 mmol) dans 50 ml d'une solution 0,2 M de EtONa dans l'éthanol (préparée par addition de 10 mmol de NaH à 50 ml d'éthanol). On ajoute à cette solution 6 ml de diéthyl carbonate (50 mmol). La solution est agitée pendant 24 heures, le solvant est ensuite évaporé. Le résidu est dilué par une solution aqueuse saturée de NaCl et extrait à l'acétate d'éthyle.

Après séchage et évaporation, le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne (dichlorométhane/acétate d'éthyle dans un rapport 95/5). On obtient 4,6 g d'oxazolidinone, soit un rendement de 56 %.

On lave 0,53 g de NaH à 50 % (11 mmol) par du pentane puis on ajoute 20 ml de THF et 20 ml de DMSO. On ajoute ensuite 1,6 g d'oxazolidinone (10 mmol). Après 30 minutes de réaction, 200 ml d'éther sont ajoutés provoquant la formation de deux phases. La phase surnageante est éliminée et le résidu est repris par de l'acétone, puis précipité par ajout d'éther. La phase surnageante est de nouveau éliminée.

On ajoute 100 ml d'acétone au résidu, puis 1,12 ml (7 mmol) de chloromalonate de diéthyle. Après 3 heures d'agitation à température ambiante, la solution jaune obtenue est concentrée sous vide. Elle est ensuite diluée par une solution saturée saturée en NaCl, puis extraite par de l'éther.

- 5 Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne (heptane/acétate d'éthyle dans un rapport 7/3) ; on isole 0,94 g de dithiocarbamate de formule (G). Le rendement est de 33 %.

Exemple 1.8 : Synthèse du dithiocarbamate de formule (H)

10

Dans un ballon, on met en solution 15,5 g de sérine méthylesterchlorhydrate (100 mmol) dans 140 ml d'eau. On ajoute 10,5 g de KHCO_3 (105 mmol). Après 10 minutes, 14,6 g de K_2CO_3 sont ajoutés. La solution est refroidie à 0°C, puis 70 ml de phosgène (133 mmol d'une solution de 1,9 M dans toluène) sont ajoutés lentement pendant 15 minutes. La solution est agitée toute la nuit à température ambiante. On obtient deux phases qui sont séparées ; la phase aqueuse est évaporée et le résidu est repris par de l'acétate d'éthyle. La phase organique est concentrée pour donner 14,3 g d'oxazolidinone intermédiaire, soit un rendement de 99 %.

- 20 On met en solution 1,45 g d'oxazolidinone (10 mmol) dans 20 ml de DMF, puis on ajoute 1,2 ml (20 mmol) de CS_2 . La solution est refroidie à 0°C, puis on ajoute 0,48 g (10 mmol) de NaH. La solution est agitée 30 minutes à 0°C, puis 30 minutes à température ambiante. Elle est de nouveau refroidie à 0°C et on y ajoute 0,8 ml (5 mmol) de chloromalonate de diéthyle. Après 30 minutes d'agitation à 0°C, puis 30 minutes à température ambiante, la solution est diluée par de l'acétate d'éthyle. Elle est ensuite 25 lavée à l'eau, puis à la saumure. La phase organique est concentrée sous vide. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne (heptane/acétate d'éthyle dans un rapport 7/3) ; on isole 1,2 g de dithiocarbamate de formule (H). Le rendement est de 64 %.

30

Exemple 1.9 : Synthèse du dithiocarbamate de formule (I)

- On introduit dans un ballon 4,6 ml de cyclohexylamine (40 mmol) en solution dans 40 ml d'éther éthylique, puis on ajoute 5,5 ml de triéthylamine (40 mmol) et 3,5 ml (45 mmol) de chloroformate de méthyle. Après trois heures de réaction, la solution est 35 hydrolysée par ajout d'eau. La phase organique est lavée par une solution d'HCl 1N, de NaHCO_3 saturée, puis par de la saumure. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium et concentrée sous vide pour donner 5,9 g (94 %) de carbamate intermédiaire.

On met en solution 1,57 g (10 mmol) de ce carbamate intermédiaire dans 20 ml de DMF, puis on ajoute 1,2 ml (20 mmol) de CS₂. La solution est refroidie à 0°C et on ajoute 0,48 g (10 mmol) de NaH à 50 %. Après une heure à 0°C, on ajoute la solution contenant le sel de sodium à une solution de 1,24 ml (9,5 mmol) de 2-bromopropionate d'éthyle dans 20 ml de DMF à 0°C.

Après deux heures d'agitation à température ambiante, on obtient une solution jaune qui est diluée par ajout d'éther éthylique et hydrolysée par ajout d'eau. La phase organique est lavée par de l'eau, puis par de la saumure avant d'être séchée et concentrée sous vide.

Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne (heptane/acétate d'éthyle dans un rapport 9/1) : on isole 1,6 g de dithiocarbamate de formule (I). Le rendement est de 50 %.

Exemple 1.10 : Synthèse du dithiocarbamate de formule (J)

On met en solution 0,58 g (3 mmol) de carbamate intermédiaire (préparé à partir de l'o-toluidine et le (Boc)₂O (di-tert-butyl dicarbonate) dans 10 ml de DMF, puis on ajoute 0,35 ml (6 mmol) de CS₂. La solution est refroidie à 0°C et on ajoute 0,144 g (3 mmol) de NaH à 50 %. Après une heure à 0°C, la solution contenant le sel de sodium est ajoutée lentement sur une solution de 0,39 ml (3 mmol) de 2-bromopropionate d'éthyle dans 10 ml de DMF à 0°C.

Après 2 heures d'agitation à température ambiante, la solution jaune obtenue est diluée par ajout d'éther éthylique et hydrolysée par ajout d'eau. La phase organique est lavée par de l'eau puis par de la saumure avant d'être séchée et concentrée sous vide.

Le brut réactionnel est purifié par colonne (heptane/acétate d'éthyle dans un rapport 9/1) : on isole 0,68 g de dithiocarbamate de formule (J). Le rendement est de 61 %.

Exemple 1.11 : Synthèse du dithiocarbamate de formule (K)

Dans un ballon placé sous argon, on met en suspension 1,3 équivalent de NaH (1,24 g ; 26 mmol) dans 10 ml de THF. On ajoute à 0°C 1 équivalent de diphenyle amine (3,38 g ; 20 mmol) en solution dans un mélange de 18 ml de DMSO et 9 ml de THF. La couleur vire au vert clair.

Après une heure d'agitation, on ajoute 2,36 équivalents de CS₂ (2,84 ml ; 47,2 mmol), la solution devient orange-jaune. Après agitation pendant 30 minutes, la solution est refroidie à -20°C et 1 équivalent d'agent chloré (3,20 ml ; 20 mmol) est ajouté. La solution est agitée pendant deux heures à température ambiante. Elle est ensuite

hydrolysée, et extraite à l'éther éthylique, puis séchée sur sulfate de magnésium et concentrée sous vide.

Le produit est isolé. Il se présente sous forme d'un solide beige (point de fusion : 65°C). Le rendement est de 85 % sans purification.

5

Exemple 1.12 : Synthèse du dithiocarbamate de formule (L)

Dans un ballon sous argon, on met en suspension 1,3 équivalent de NaH (1,24 g ; 26 mmol) dans 10 ml de THF. On ajoute au goutte à goutte, à température ambiante, 1
10 équivalent de méthylphénylamine (2,16 ml ; 20 mmol) en solution dans un mélange de 20 ml de DMSO et 10 ml de THF. Le mélange est chauffé à reflux du THF pendant 10 minutes. La couleur vire au jaune-vert.

Après une heure d'agitation, 2,36 équivalents de CS₂ (2,84 ml ; 47,2 mmol) sont additionnés à 0°C. La solution devient alors marron-rouge. Après agitation pendant 30
15 minutes, la solution est refroidie à -15°C et 1 équivalent d'agent chloré (3,20 ml ; 20 mmol) est ajouté. La solution devient marron-jaune ; elle est agitée pendant deux heures à température ambiante. Elle est ensuite hydrolysée, et extraite à l'éther éthylique, puis séchée sur sulfate de magnésium et concentrée sous vide.

Après purification par chromatographie sur colonne (heptane/acétate d'éthyle :
20 9/1), on isole 4,42 g de produit. Il se présente sous forme d'une huile jaune. Le rendement est de 70 %.

2. PREPARATION DES HOMOPOLYMERES de formule (IIA) ou (IIB)

25 Ces exemples démontrent que la polymérisation radicalaire est contrôlée grâce à l'utilisation de précurseurs de formule générale (III). Le caractère de contrôle de la réaction apparaît au travers des valeurs des indices de polymolécularité $I_p = M_w/M_n$, inférieurs à 1,5, et des valeurs de masse moléculaire en nombre M_n , proches des
30 valeurs théoriques et exprimées par la formule suivante :

$$M_n = \frac{M_m}{M_p} \frac{x}{100} M_{mol}$$

avec : M_n : mole de monomère

M_p : mole de précurseur de formule (III)

35 x : conversion du monomère (%)

M_{mol} : masse moléculaire du monomère (g/mol)

Exemple 2.1 : homopolymère de styrène

On introduit dans un ballon de 10 ml :

- 1 mmol de dithiocarbamate de formule (A) (0,35 g), et
- 5 - 40 mmol de styrène (4,16 g).

La température est portée à 95°C et on ajoute 0,03 mmol de peroxyde de lauroyle (12,8 mg). La polymérisation dure 12 heures au cours desquelles on additionne 0,02 mmol de peroxyde de lauroyle toutes les deux heures.

- 10 Le polymère est récupéré par évaporation des traces de monomère résiduel et analysé par G.P.C. en milieu THF et en équivalents polystyrène.

- L'analyse par G.P.C. de l'homopolymère précédemment obtenu permet de mesurer sa masse moyenne en nombre M_n . Elle permet également de mesurer sa masse moyenne en poids (M_w) et donc l'indice de polydispersité I_p , correspondant au
- 15 rapport de M_w sur M_n .

Les résultats sont les suivants :

- taux de conversion : 43 %,
- masse moléculaire moyenne $M_n = 3500$,
- indice de polydispersité $I_p = 1,1$.

20

Exemple 2.2 : homopolymère d'acrylate de méthyle

On introduit dans un ballon :

- 1 mmol de dithiocarbamate de formule (A) (0,35 g), et
- 25 - 40 mmol d'acrylate de méthyle (3,44 g).

La température est portée à 80°C et on ajoute 0,03 mmol de peroxyde de lauroyle (12,8 mg). La polymérisation dure 6 heures au cours desquelles on ajoute 0,02 mmol de peroxyde de lauroyle toutes les deux heures.

- 30 Le polymère est récupéré par évaporation sous vide des traces de monomère résiduel et analysé par G.P.C. en milieu THF et en équivalents polystyrène :

- taux de conversion : 77 %,
- masse moléculaire moyenne $M_n = 3000$,
- indice de polydispersité $I_p = 1,1$.

35

Exemple 2.3 : homopolymère de styrène/cinétique de polymérisation

Une solution mère est préparée en mélangeant :

- 5,504 g de styrène,
- 5 - 0,231g de dithiocarbamate de formule (A), et
- 11,4 mg d'azo-bis-isobutyronitrile (AIBN).

Des aliquotes d'environ 0,9 g de cette solution sont répartis dans des tubes et portés à 70°C. La polymérisation dans les différents tubes est arrêtée à des temps différents par refroidissement et introduction de 4 ml de toluène contenant 25 mg d'hydroquinone.

Pour chaque tube, le polymère est récupéré par évaporation du toluène et du monomère résiduel ; il est analysé par GPC en milieu THF. Les masses sont données en équivalents polystyrène. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 1.

15

Tableau 1

Temps (min)	Conversion (%)	Mn	Ip
63	6,6	770	(*)
126	14,4	1260	(*)
240	27,4	1700	1,2
359	37,2	2200	1,2
1443	80,0	4400	1,2

(*) : une partie de la distribution de masses est hors calibration ; le calcul de l'indice de polydispersité n'est donc pas possible pour ces échantillons.

20

Exemple 2.4 : homopolymère d'acrylate d'éthyle/cinétique de polymérisation

Une solution mère est préparée en mélangeant :

- 25 - 5,533 g d'acrylate d'éthyle,
- 0,241g de dithiocarbamate de formule (A), et
- 11,3 mg d'azo-bis-isobutyronitrile (AIBN).

Des aliquotes d'environ 10 g de cette solution sont répartis dans des tubes et portés à 70°C. Les polymérisations dans les tubes sont arrêtées à des temps différents par refroidissement et introduction de 4 ml de toluène contenant 25 mg d'hydroquinone.

30

Pour chaque tube, le polymère est récupéré par évaporation du toluène et du monomère résiduel ; il est analysé par GPC en milieu THF. Les masses sont données en équivalents polystyrène. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 2.

5

Tableau 2

Temps (min)	Conversion (%)	Mn	Ip
31	1,9	323	(*)
49	15,6	2100	1,7
101	50,6	4300	1,6
150	63,5	5300	1,5
211	77,2	5900	1,6

(*) : une partie de la distribution de masses est hors calibration ; le calcul de l'indice de polydispersité n'est donc pas possible pour cet échantillon.

10

Exemple 2.5 : homopolymère de styrène

On introduit dans un ballon :

- 2,23 g de styrène,
- 84,5 mg de dithiocarbamate de formule (B), et
- 4,2 mg de peroxyde de lauroyle.

15

La température est portée à 110°C. La réaction dure 24 heures au cours desquelles plusieurs ajouts de peroxyde de lauroyle sont réalisés :

- 4,7 mg après 2 heures,
- 4,1 mg après 4 heures.

20

Le polymère est récupéré par évaporation sous vide des traces de monomère résiduel et analysé par GPC en milieu THF et en équivalents polystyrène :

- taux de conversion : 98,1 %,
- masse moléculaire moyenne Mn = 8500 ,
- indice de polydispersité Ip = 1,3.

25

Exemple 2.6 : homopolymère d'acrylate d'éthyle

On introduit dans un ballon :

- 2,13 g d'acrylate d'éthyle,
- 84,5 mg de dithiocarbamate de formule (B), et
- 4,5 mg de peroxyde de lauroyle.

30

La température est portée à 80°C. La réaction dure 24 heures au cours desquelles plusieurs ajouts de peroxyde de lauroyle sont réalisés :

- 5,0 mg après 2 heures,
- 3,8 mg après 4 heures.

5

Le polymère est récupéré par évaporation sous vide des traces de monomère résiduel et analysé par GPC en milieu THF et en équivalents polystyrène :

- taux de conversion : 97,5 %,
- masse moléculaire moyenne $M_n = 10\,700$,
- indice de polydispersité $I_p = 1,2$.

10

Exemple 2.7 : homopolymère d'acétate de vinyle

On introduit dans un ballon :

15

- 1,82 g d'acétate de vinyle,
- 85,1 mg de dithiocarbamate de formule (B), et
- 8,8 mg de peroxyde de lauroyle.

La température est portée à 80°C. La réaction dure 24 heures au cours desquelles plusieurs ajouts de peroxyde de lauroyle sont réalisés :

20

- 8,1 mg après 2 heures,
- 8,0 mg après 4 heures.

Le polymère est récupéré par évaporation sous vide des traces de monomère résiduel et analysé par GPC en milieu THF et en équivalents polystyrène :

25

- taux de conversion : 59,2 %,
- masse moléculaire moyenne $M_n = 4600$,
- indice de polydispersité $I_p = 2,0$.

Exemple 2.8 : homopolymère de styrène

30

On introduit dans un ballon :

- 2,24 g de styrène,
- 0,113 g de dithiocarbamate de formule (C), et
- 4,5 mg de peroxyde de lauroyle. La température est portée à 110°C. La réaction

35 dure 24 heures au cours desquelles plusieurs ajouts de peroxyde de lauroyle sont réalisés :

- 4,7 mg après 2 heures,
- 3,6 mg après 4 heures.

Le polymère est récupéré par évaporation sous vide des traces de monomère résiduel et analysé par GPC en milieu THF et en équivalents polystyrène :

- taux de conversion : 98,0 %,
- 5 - masse moléculaire moyenne $M_n = 7600$,
- indice de polydispersité $I_p = 1,6$.

Exemple 2.9 : homopolymère d'acrylate d'éthyle

10 On introduit dans un ballon :

- 2,13 g d'acrylate d'éthyle,
- 0,115 g de dithiocarbamate de formule (C), et
- 4,3 mg de peroxyde de lauroyle.

La température est portée à 80°C. La réaction dure 24 heures au cours desquelles

15 plusieurs ajouts de peroxyde de lauroyle sont réalisés :

- 4,6 mg après 2 heures,
- 4,9 mg après 4 heures.

20 Le polymère est récupéré par évaporation sous vide des traces de monomère résiduel et analysé par GPC en milieu THF et en équivalents polystyrène :

- taux de conversion : 95,2 %,
- masse moléculaire moyenne $M_n = 8600$,
- indice de polydispersité $I_p = 1,4$.

25 Exemple 2.10 : homopolymère d'acétate de vinyle

On introduit dans un ballon :

- 1,84 g d'acétate de vinyle,
- 0,112 g de dithiocarbamate de formule (C), et
- 30 - 8,3 mg de peroxyde de lauroyle.

La température est portée à 80°C. La réaction dure 24 heures au cours desquelles plusieurs ajouts de peroxyde de lauroyle sont réalisés :

- 8,8 mg après 2 heures,
- 8,0 mg après 4 heures.

35

Le polymère est récupéré par évaporation sous vide des traces de monomère résiduel et analysé par GPC en milieu THF et en équivalents polystyrène :

- taux de conversion : 33 %,

- masse moléculaire moyenne $M_n = 2500$,
- indice de polydispersité $I_p = 1,4$.

Exemple 2.11 : homopolymère de styrène

5

On introduit dans un ballon :

- 2,23 g de styrène,
- 95,1 mg de dithiocarbamate de formule (D), et
- 4,1 mg de peroxyde de lauroyle.

- 10 La température est portée à 110°C. La réaction dure 24 heures au cours desquelles plusieurs ajouts de peroxyde de lauroyle sont réalisés :
- 4,2 mg après 2 heures,
 - 3,9 mg après 4 heures.

- 15 Le polymère est récupéré par évaporation sous vide des traces de monomère résiduel et analysé par GPC en milieu THF et en équivalents polystyrène :
- taux de conversion : 97,6 %,
 - masse moléculaire moyenne $M_n = 6800$,
 - indice de polydispersité $I_p = 2,0$.

20

Exemple 2.12 : homopolymère d'acrylate d'éthyle

On introduit dans un ballon :

- 25
- 2,15 g d'acrylate d'éthyle,
 - 98,7 mg de dithiocarbamate de formule (D), et
 - 4,1 mg de peroxyde de lauroyle.

La température est portée à 80°C. La réaction dure 24 heures au cours desquelles plusieurs ajouts de peroxyde de lauroyle sont réalisés :

- 30
- 4,5 mg après 2 heures,
 - 4,1 mg après 4 heures.

Le polymère est récupéré par évaporation sous vide des traces de monomère résiduel et analysé par GPC en milieu THF et en équivalents polystyrène :

- 35
- taux de conversion : 91,8 %,
 - masse moléculaire moyenne $M_n = 7900$,
 - indice de polydispersité $I_p = 1,6$.

Exemple 2.13 : homopolymère de styrène

On introduit dans un ballon :

- 2,23 g de styrène,
- 5 - 87 mg de dithiocarbamate de formule (E), et
- 4,0 mg de peroxyde de lauroyle.

La température est portée à 110°C. La réaction dure 24 heures au cours desquelles plusieurs ajouts de peroxyde de lauroyle sont réalisés :

- 4,6 mg après 2 heures,
- 10 - 4,6 mg après 4 heures.

Le polymère est récupéré par évaporation sous vide des traces de monomère résiduel et analysé par GPC en milieu THF et en équivalents polystyrène :

- taux de conversion : 97,1 %,
- 15 - masse moléculaire moyenne M_n = 8300 ,
- indice de polydispersité I_p = 1,4.

Exemple 2.14 : homopolymère d'acrylate d'éthyle

20 On introduit dans un ballon :

- 2,13 g d'acrylate d'éthyle,
- 88,5 mg de dithiocarbamate de formule (E), et
- 4,0 mg de peroxyde de lauroyle.

La température est portée à 80°C. La réaction dure 24 heures au cours desquelles
25 plusieurs ajouts de peroxyde de lauroyle sont réalisés :

- 4,5 mg après 2 heures,
- 4,5 mg après 4 heures.

Le polymère est récupéré par évaporation sous vide des traces de monomère
30 résiduel et analysé par GPC en milieu THF et en équivalents polystyrène :

- taux de conversion : 94,4 %,
- masse moléculaire moyenne M_n = 9700 ,
- indice de polydispersité I_p = 1,2.

Exemple 2.15 : homopolymère d'acétate de vinyle

On introduit dans un ballon :

- 1,83 g d'acétate de vinyle,
- 5 - 97,4 mg de dithiocarbamate de formule (E), et
- 8,1 mg de peroxyde de lauroyle.

La température est portée à 80°C. La réaction dure 24 heures au cours desquelles plusieurs ajouts de peroxyde de lauroyle sont réalisés :

- 8,5 mg après 2 heures,
- 10 - 8,3 mg après 4 heures.

Le polymère est récupéré par évaporation sous vide des traces de monomère résiduel et analysé par GPC en milieu THF et en équivalents polystyrène :

- taux de conversion : 23,4 %,
- 15 - masse moléculaire moyenne $M_n = 2100$,
- indice de polydispersité $I_p = 1,35$.

Exemple 2.16 : homopolymère d'acétate de vinyle

20 On introduit dans un tube de verre:

- 0,015 mmol d'AIBN (2,4 mg),
- 10 mmol d'acrylate d'éthyle (1 g), et
- 0,13 mmol de dithiocarbamate de formule (F) (33,8 mg)

25 Le tube est fermé par un bouchon à vis et est ensuite immergé dans un bain d'huile préchauffé à 80°C. La polymérisation dure 24 heures.

Le polymère est récupéré par évaporation des traces de monomère résiduel et analysé par G.P.C en milieu THF et en équivalents polystyrène. Les résultats obtenus sont les suivants :

- 30 - taux de conversion : 61 %,
- masse molaire moyenne en nombre $M_n = 5600$,
- indice de polydispersité $I_p = 1,4$.

Exemple 2.17 : homopolymère du styrène

On introduit dans un tube de verre :

- 0,014 mmol d'AIBN (2,3 mg),
- 5 - 10 mmol de styrène (1,03 g), et
- 0,12 mmol de dithiocarbamate de formule (F) (32 mg).

Le tube est fermé par un bouchon à vis et est ensuite immergé dans un bain d'huile préchauffé à 115°C. La polymérisation dure 24 heures.

- 10 Le polymère est récupéré par évaporation des traces de monomère résiduel et analysé par G.P.C en milieu THF et en équivalents polystyrène. Les résultats obtenus sont les suivants :

- taux de conversion : 95 %,
- masse molaire moyenne en nombre $M_n = 7200$,
- 15 - indice de polydispersité $I_p = 1,19$.

Exemple 2.18 : homopolymère du méthacrylate de méthyle

On introduit dans un tube de verre :

- 20 - 0,012 mmol d'AIBN (2 mg).
- 10 mmol d'acrylate d'éthyle (1 g),
- 0,12 mmol de dithiocarbamate de formule (F) (31,7 mg) et
- 1 g de méthyléthyl cétone.

- 25 Le tube est fermé par un bouchon à vis et est ensuite immergé dans un bain d'huile préchauffé à 80°C. La polymérisation dure 24 heures.

Le polymère est récupéré par évaporation des traces de monomère résiduel et analysé par G.P.C en milieu THF et en équivalents polystyrène. Les résultats obtenus sont les suivants :

- 30 - taux de conversion : 96 %,
- masse molaire moyenne en nombre : $M_n = 13900$,
- indice de polydispersité $I_p = 1,64$.

Exemple 2.19 : homopolymère de l'acétate de vinyle

On introduit dans un tube de verre:

- 0,026 mmol d'AIBN (2 mg),
- 5 - 10 mmol d'acétate de vinyle (0,86 g), et
- 0,12 mmol de dithiocarbamate de formule (G) (48 mg).

Le tube est fermé par un robinet à vis et est ensuite immergé dans un bain d'huile préchauffé à 80°C. La polymérisation dure 24 heures.

- 10 Le polymère est récupéré par évaporation des traces de monomère résiduel et analysé par G.P.C en milieu THF et en équivalents polystyrène. Les résultats sont les suivants :

- taux de conversion : 21%,
- masse molaire moyenne en nombre $M_n = 1140$,
- 15 - indice de polydispersité $I_p = 2,32$.

Exemple 2.20 : homopolymère de l'acrylate d'éthyle

On introduit dans un tube de verre:

- 20 - 0,013 mmol d'AIBN (2,1 mg),
- 10 mmol d'acrylate d'éthyle (1 g), et
- 0,12 mmol de dithiocarbamate de formule (G) (48 mg).

- 25 Le tube est fermé par un bouchon à vis et est ensuite immergé dans un bain d'huile préchauffé à 80°C. La polymérisation dure 24 heures.

Le polymère est récupéré par évaporation des traces de monomère résiduel et analysé par G.P.C en milieu THF et en équivalents polystyrène. Les résultats sont les suivants :

- taux de conversion : 62 %,
- 30 - masse molaire moyenne en nombre $M_n = 7500$,
- indice de polydispersité $I_p = 1,39$.

Exemple 2.21 : homopolymère du styrène

- 35 On introduit dans un tube de verre :

- 0,013 mmol d'AIBN (2,1 mg),
- 10 mmol de styrène (1,04 g), et
- 0,12 mmol de dithiocarbamate de formule (G) (48 mg).

Le tube est fermé par un bouchon à vis et est ensuite immergé dans un bain d'huile préchauffé à 115°C. La polymérisation dure 24 heures.

Le polymère est récupéré par évaporation des traces de monomère résiduel et
5 analysé par G.P.C en milieu THF et en équivalents polystyrène.

- taux de conversion : 95 %,
- masse molaire moyenne en nombre $M_n = 5300$,
- indice de polydispersité $I_p = 1,28$.

10 **Exemple 2.22 : homopolymère de l'acétate de vinyle**

On introduit dans un tube de verre:

- 0,026 mmol d'AIBN (4,2 mg),
- 10 mmol d'acétate de vinyle (0,86 g), et
- 15 - 0,13 mmol de dithiocarbamate de formule (H) (48 mg).

Le tube est fermé par un bouchon à vis et est ensuite immergé dans un bain d'huile préchauffé à 80°C. La polymérisation dure 24 heures.

Le polymère est récupéré par évaporation des traces de monomère résiduel et
20 analysé par G.P.C en milieu THF et en équivalents polystyrène. Les résultats sont les suivants :

- taux de conversion : 60 %,
- masse molaire moyenne en nombre $M_n = 4700$,
- indice de polydispersité $I_p = 1,91$.

25

Exemple 2.23 : homopolymère de l'acrylate d'éthyle

On introduit dans un tube de verre:

- 0,013 mmol d'AIBN (2,1 mg),
- 30 - 10 mmol d'acrylate d'éthyle (1 g), et
- 0,13 mmol de dithiocarbamate de formule (H) (48 mg).

Le tube est fermé par un bouchon à vis et est ensuite immergé dans un bain d'huile préchauffé à 80°C. La polymérisation dure 24 heures.

Le polymère est récupéré par évaporation des traces de monomère résiduel et
35 analysé par G.P.C en milieu THF et en équivalents polystyrène. Les résultats sont les suivants :

- taux de conversion : 72 %,

- masse molaire moyenne en nombre $M_n = 6000$,
- indice de polydispersité $I_p = 1,48$.

Exemple 2.24 : homopolymère du styrène

5

On introduit dans un tube de verre:

- 0,013 mmol d'AIBN (2,1 mg),
- 10 mmol de styrène (1,04 g), et
- 0,12 mmol de dithiocarbamate de formule (H) (48 mg).

10

Le tube est fermé par un bouchon à vis et est ensuite immergé dans un bain d'huile préchauffé à 110°C. La polymérisation dure 24 heures.

Le polymère est récupéré par évaporation des traces de monomère résiduel et analysé par G.P.C en milieu THF et en équivalents polystyrène. Les résultats sont les

15

suivants :

- taux de conversion : 87 %,
- masse molaire moyenne en nombre $M_n = 8200$,
- indice de polydispersité $I_p = 1,23$.

20

Exemple 2.25 : homopolymère de l'acétate de vinyle

On introduit dans un tube de verre:

- 0,003 mmol d'AIBN (0,6 mg),
- 10 mmol d'acétate de vinyle (1 g), et
- 0,14 mmol de dithiocarbamate de formule (I) (48 mg).

25

Le tube est connecté à une rampe à vide, plongé dans l'azote liquide, puis trois cycles "congélation / vide / retour à l'ambiante" sont effectués sur le contenu du tube afin de le dégazer. Celui-ci est ensuite scellé sous vide. Après retour à l'ambiante, il est immergé dans un bain d'huile préchauffé à 80°C. La polymérisation dure 28 heures.

30

Le polymère est récupéré par ouverture du tube puis évaporation des traces de monomère résiduel. Il est analysé par G.P.C en milieu THF et en équivalents polystyrène. Les résultats sont les suivants :

- taux de conversion : 6,6 %
- masse molaire moyenne en nombre $M_n = 890$
- indice de polydispersité $I_p = 1,24$

35

Exemple 2.26 : homopolymère de l'acrylate d'éthyle

On introduit dans un tube de verre:

- 0,003 mmol d'AIBN (0,6 mg),
- 5 - 10 mmol d'acrylate d'éthyle (1 g), et
- 0,13 mmol de dithiocarbamate de formule (I) (42 mg).

Après remplissage, le tube est dégazé et scellé sous vide de manière analogue à l'exemple 2.25. La polymérisation dure 64 heures à 80°C.

- 10 Le polymère est récupéré par évaporation des traces de monomère résiduel et analysé par G.P.C en milieu THF et en équivalents polystyrène. Les résultats sont les suivants :

- taux de conversion : 69 %.
- masse molaire moyenne en nombre $M_n = 9500$
- 15 - indice de polydispersité $I_p = 1,2$.

Exemple 2.27 : homopolymère du styrène

On introduit dans un tube de verre :

- 20 - 9,6 mmol de styrène (1 g) et
- 0,12 mmol de dithiocarbamate de formule (I) (40,2 mg).

Après remplissage, le tube est dégazé et scellé sous vide de manière analogue à l'exemple 2.25. La polymérisation dure 72 heures à 110°C.

- 25 Le polymère est récupéré par évaporation des traces de monomère résiduel et analysé par G.P.C en milieu THF et en équivalents polystyrène. Les résultats sont les suivants :

- taux de conversion : 70 %
- masse molaire moyenne en nombre $M_n = 6200$
- 30 - indice de polydispersité $I_p = 1,14$

Exemple 2.28 : homopolymère de l'acétate de vinyle

On introduit dans un tube de verre :

- 35 - 0,003 mmol d'AIBN (0,6 mg),
- 10 mmol d'acétate de vinyle (1 g), et
 - 0,15 mmol de dithiocarbamate de formule (J) (56 mg).

Après remplissage, le tube est dégazé et scellé sous vide de manière analogue à l'exemple 2.25. La polymérisation dure 27 heures à 80°C.

Le polymère est récupéré par évaporation des traces de monomère résiduel et analysé par G.P.C en milieu THF et en équivalents polystyrène. Les résultats sont les

5 suivants :

- taux de conversion : 25,7 %
- masse molaire moyenne en nombre $M_n = 2200$
- indice de polydispersité $I_p = 1,66$

10 **Exemple 2.29: homopolymère de l'acrylate d'éthyle**

On introduit dans un tube de verre :

- 0,003 mmol d'AIBN (0,6 mg),
- 10 mmol d'acrylate d'éthyle (1 g) et
- 15 - 0,13 mmol de dithiocarbamate de formule (J) (48 mg).

Après remplissage, le tube est dégazé et scellé sous vide de manière analogue à l'exemple 10. La polymérisation dure 64 heures à 80°C.

Le polymère est récupéré par évaporation des traces de monomère résiduel et
20 analysé par G.P.C en milieu THF et en équivalents polystyrène. Les résultats sont les suivants :

- taux de conversion : 76 %
- masse molaire moyenne en nombre $M_n = 6700$
- indice de polydispersité $I_p = 1,2$.

25

Exemple 2.30 : homopolymère de l'acétate de vinyle

On introduit dans un tube de verre:

- 0,016 mmol d'AIBN (2,7 mg),
- 30 - 50 mmol d'acétate de vinyle (4,3 g), et
- 0,62 mmol de dithiocarbamate de formule (K) (251 mg).

Après remplissage, le tube est dégazé et scellé sous vide de manière analogue à l'exemple 2.25. La polymérisation dure 41 heures à 80°C.

Le polymère est récupéré par évaporation des traces de monomère résiduel et
35 analysé par G.P.C en milieu THF et en équivalents polystyrène. Les résultats sont les suivants :

- taux de conversion : 47,8 %

- masse molaire moyenne en nombre $M_n = 5000$
- indice de polydispersité $I_p = 1,43$

Exemple 2.31 : homopolymère de l'acrylate d'éthyle

5

On introduit dans un tube de verre :

- 0,003 mmol d'AIBN (0,56 mg),
- 10 mmol d'acrylate d'éthyle (1 g), et
- 0,12 mmol de dithiocarbamate de formule (K) (50 mg).

10

Après remplissage, le tube est dégazé et scellé sous vide de manière analogue à l'exemple 2.25. La polymérisation dure 21 heures à 80°C

Le polymère est récupéré par évaporation des traces de monomère résiduel et analysé par G.P.C en milieu THF et en équivalents polystyrène. Les résultats sont les suivants :

15

- taux de conversion : 67 %.
- masse molaire moyenne en nombre $M_n = 5900$
- indice de polydispersité $I_p = 1,22$.

20

Exemple 2.32 : homopolymère du styrène

On introduit dans un ballon :

- 0,026 mmol de peroxyde de lauroyle (4,3 mg),
- 21,3 mmol de styrène (2,22 g), et
- 0,27 mmol de dithiocarbamate de formule (K) (108 mg).

25

Le ballon est surmonté d'un réfrigérant, placé sous courant d'azote et immergé dans un bain d'huile préchauffé à 115°C. Deux nouveaux ajouts de peroxyde de lauroyle sont effectués au bout de deux et quatre heures de réaction (0,026 mmol à chaque fois).

30

La réaction est stoppée au bout de 24 heures.

Le polymère est récupéré par évaporation des traces de monomère résiduel et analysé par G.P.C en milieu THF et en équivalents polystyrène. Les résultats sont les suivants :

35

- taux de conversion : 98 %
- masse molaire moyenne en nombre $M_n = 6700$
- indice de polydispersité $I_p = 1,7$.

Exemple 2.33 : homopolymère de l'acétate de vinyle

On introduit dans un tube de verre :

- 0,004 mmol d'AIBN (0,6 mg),
- 5 - 11,6 mmol d'acétate de vinyle (1 g), et
- 0,146 mmol de dithiocarbamate de formule (K) (49,8 mg).

Après remplissage, le tube est dégazé et scellé sous vide de manière analogue à l'exemple 2.25. La polymérisation dure 100 heures à 60°C.

- 10 Le polymère est récupéré par évaporation des traces de monomère résiduel et analysé par G.P.C en milieu THF et en équivalents polystyrène. Les résultats sont les suivants :

- taux de conversion : 71,4 %
- masse molaire moyenne en nombre M_n = 5400
- 15 - indice de polydispersité I_p = 1,29

3 - SYNTHESE DE COPOLYMERES A BLOCS DE FORMULE (IA)

20 **Exemple 3.1 : copolymère à blocs p(AEt-b-St)**

On prépare une solution mère à partir de :

- 4,01 g d'acrylate d'éthyle,
- 0,176 g de dithiocarbamate de formule (A), et
- 25 - 8,8 mg d'AIBN.

On introduit 1,06 g de cette solution dans un ballon. La température est portée à 70°C. La polymérisation dure 24 heures au bout desquelles les traces de monomère résiduel sont éliminées par évaporation.

- 30 Une petite fraction du polymère obtenu est prélevée et analysée en GPC en milieu THF et en équivalents polystyrène :

- taux de conversion : 81,5 %,
- masse moléculaire moyenne M_n = 7300 ,
- indice de polydispersité I_p = 1,4.

35

On introduit dans le ballon :

- 2,08 g de styrène, et
- 4,4 mg d'AIBN.

La température est portée à 70°C. La polymérisation dure 40 heures.

Les traces de monomère résiduel sont éliminées par évaporation et le copolymère est analysé par GPC en milieu THF et en équivalents polystyrène :

- 5
- taux de conversion : 93,8 %,
 - masse moléculaire moyenne $M_n = 20\,100$,
 - indice de polydispersité $I_p = 1,2$.

Exemple 3.2 : copolymère à blocs p(AEt-b-AVM)

10

On introduit 1,38 g de la solution mère préparée pour l'exemple 3.1 dans un ballon. La température est portée à 70°C. La polymérisation dure 24 heures au bout desquelles les traces de monomère résiduel sont éliminées par évaporation.

15

Une petite fraction du polymère obtenu est prélevée et analysée en GPC en milieu THF et en équivalents polystyrène :

- taux de conversion : 72,4 %,
- masse moléculaire moyenne $M_n = 5100$,
- indice de polydispersité $I_p = 1,4$.

20

On introduit dans le ballon :

- 1,72 g d'acétate de vinyle, et
- 4,2 mg d'AIBN.

La température est portée à 70°C. La polymérisation dure 40 heures.

25

Les traces de monomère résiduel sont éliminées par évaporation et le copolymère est analysé par GPC en milieu THF et en équivalents polystyrène :

- 30
- taux de conversion : 15,6 %,
 - masse moléculaire moyenne $M_n = 7200$,
 - indice de polydispersité $I_p = 1,5$.

Exemple 3.3 : copolymère à blocs p(St-b-AEt)

On prépare une solution mère à partir de :

- 35
- 4,01 g de styrène,
 - 0,168 g de dithiocarbamate de formule (A), et
 - 8,3 mg d'AIBN.

1,00 g de cette solution est prélevé et introduit dans un ballon. La température est portée à 70°C. La polymérisation dure 24 heures au bout desquelles les traces de monomère résiduel sont éliminées par évaporation.

5 On prélève une petite fraction du polymère obtenu on l'analyse en GPC en milieu THF et en équivalents polystyrène :

- taux de conversion : 86,9 %,
- masse moléculaire moyenne $M_n = 4500$,
- indice de polydispersité $I_p = 1,3$.

10

On introduit dans le ballon :

- 1,92 g d'acrylate d'éthyle, et
- 3,7 mg d'AIBN.

La température est portée à 70°C. La polymérisation dure 40 heures.

15

Les traces de monomère résiduel sont éliminées par évaporation et le copolymère est analysé par GPC en milieu THF et en équivalents polystyrène :

- taux de conversion : 94,8 %,
- masse moléculaire moyenne $M_n = 14\ 100$,
- indice de polydispersité $I_p = 1,7$.

20

Exemple 3.4 : copolymère à blocs p(AEt-b-St)

On prépare une solution mère de :

25

- 7,5 ml d'acrylate d'éthyle,
- 3,9 mg d'AIBN ($2,4 \cdot 10^{-5}$ mole).

On introduit 1,08 ml de cette solution dans un tube en verre. Puis, on ajoute 50,5 mg ($1,25 \cdot 10^{-4}$ mole) de précurseur de formule K. Le contenu du tube est dégazé par trois cycles "congélation-vide-retour à l'ambiante", puis scellé sous vide. Le tube est alors

30 placé pendant 21 heures dans un bain d'huile maintenu à 80°C. A la fin de la réaction, le tube est ouvert et les résidus de monomère sont éliminés par évaporation sous vide.

Les caractéristiques du polymère obtenu sont les suivantes :

35

- taux de conversion : 67,4 %
- masse molaire moyenne $M_n : 5500$
- indice de polydispersité $I_p = 1,22$

On introduit dans un tube en verre :

- 0,75 g de styrène,
- 1 ml de toluène,
- 1,65 mg d'AIBN,
- 0,5 g de polyacrylate d'éthyle obtenu ci-dessus.

5 Après un dégazeage identique à celui décrit ci-dessus, le tube est scellé sous vide. Après 72 heures à 110°C, le tube est ouvert et les résidus de monomère sont éliminés par évaporation sous vide.

Les caractéristiques du copolymère obtenu sont les suivantes :

- 10 - taux de conversion : 49,4 %
- masse molaire moyenne M_n : 8500
- indice de polydispersité : $I_p=1,34$

Exemple 3.5 : copolymère à blocs p(AEt-b-St)

15

On prépare une solution mère de :

- 5,4 ml d'acrylate d'éthyle,
- 3 mg d'AIBN ($2,4 \cdot 10^{-5}$ mole).

20 On introduit 1,08 ml de cette solution dans un tube en verre. Puis, on ajoute 41,8 mg ($1,1 \cdot 10^{-4}$ mole) de précurseur de formule I. Le contenu du tube est dégazé par trois cycles "congélation-vide-retour à l'ambiante", puis scellé sous vide. Le tube est alors placé pendant 21 heures dans un bain d'huile maintenu à 80°C. A la fin de la réaction, le tube est ouvert et les résidus de monomère sont éliminés par évaporation sous vide.

25 Les caractéristiques du polymère obtenu sont les suivantes :

- taux de conversion : 69,7 %
- masse molaire moyenne M_n : 7050
- indice de polydispersité : $I_p=1,2$

30 On introduit dans un tube en verre :

- 1 g de styrène,
- 1 ml de toluène,
- 2 mg d'AIBN,
- 0,72 g de polyacrylate d'éthyle obtenu ci-dessus.

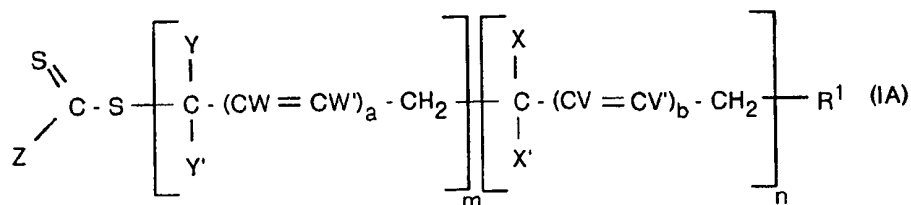
35 Après un dégazeage identique au précédent, le tube est scellé sous vide. Après 72 heures à 110°C, le tube est ouvert et les résidus de monomère sont éliminés par évaporation sous vide.

Les caractéristiques du copolymère obtenu sont les suivantes :

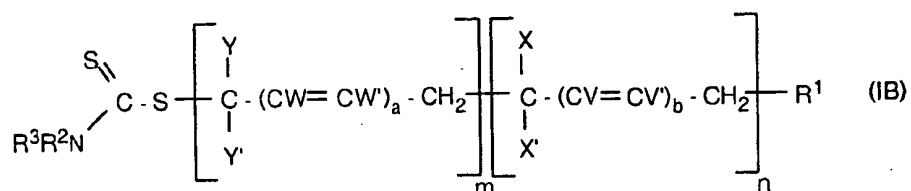
- taux de conversion : 26,1 %,
- masse molaire moyenne M_n : 12900,
- indice de polydispersité : $I_p=1,29$.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation de polymères à blocs de formule générale (IA) ou (IB) :



5



dans lesquelles :

10 - R^1 représente :

- un groupe (i) alkyle, acyle, aryle, alcène ou alcyne éventuellement substitué, ou
 - un cycle (ii) carboné, saturé ou non, éventuellement substitué ou aromatique, ou
 - un hétérocycle (iii), saturé ou non, éventuellement substitué ou aromatique,
- ces groupes et cycles (i), (ii) et (iii) pouvant être substitués par des groupes
- 15 phényles substitués, des groupes aromatiques substitués ou des groupes :
alkoxycarbonyl ou aryloxy carbonyl (-COOR), carboxy (-COOH), acyloxy (-O₂CR),
carbamoyl (-CONR₂), cyano (-CN), alkylcarbonyl, alkylarylcarbonyl,
arylcarbonyl, arylalkylcarbonyl, phthalimido, maleimido, succinimido, amidino,
guanidino, hydroxy (-OH), amino (-NR₂), halogène, allyle, époxy, alkoxy (-OR), S-
20 alkyle, S-aryle, organosilyle, des groupes présentant un caractère hydrophile ou
ionique tels que les sels alcalins d'acides carboxyliques, les sels alcalins d'acide
sulfonique, les chaînes polyoxyde d'alkylène (POE, POP), les substituants
cationiques (sels d'ammonium quaternaires),
R représentant un groupe alkyle ou aryle,

25

- Z est un cycle éventuellement substitué comprenant un atome d'azote par lequel Z est
lié au groupe C(=S)-S- de la formule (IA), les autres atomes dudit cycle induisant un
effet de délocalisation ou électro-attracteur vis-à-vis de la densité électronique de
l'atome d'azote,

30

- R^2 et R^3 , identiques ou différents, représentent :

- un groupe (i) alkyle, acyle, aryle, alcène ou alcyne éventuellement substitué, ou
- un cycle (ii) carboné, saturé ou non, éventuellement substitué ou aromatique, ou
- un hétérocycle (iii), saturé ou non, éventuellement substitué,

5 ces groupes et cycles (i), (ii) et (iii) pouvant être substitués par :

- . des groupes phényles substitués ou des groupes aromatiques substitués,
- . des groupes : alkoxycarbonyle ou aryloxy carbonyle ($-\text{COOR}$), carboxy ($-\text{COOH}$), acyloxy ($-\text{O}_2\text{CR}$), carbamoyle ($-\text{CONR}_2$), cyano ($-\text{CN}$), alkylcarbonyle, alkylarylcarbonyle, arylcarbonyle, arylalkylcarbonyle, phthalimido, maléimido, succinimido, amidino, guanidino, hydroxy ($-\text{OH}$), amino ($-\text{NR}_2$), halogène, allyle, époxy, alkoxy ($-\text{OR}$), S-alkyle, S-aryle,

10

- . des groupes présentant un caractère hydrophile ou ionique tels que les sels alcalins d'acides carboxyliques, les sels alcalins d'acide sulfonique, les chaînes polyoxyde d'alkylène (POE, POP), les substituants cationiques (sels d'ammonium quaternaires),

15

R représentant un groupe alkyle ou aryle,

et, pour au moins R^2 ou R^3 , ces groupes et cycles (i), (ii) et (iii) induisent un effet de délocalisation ou électro-attracteur vis-à-vis de la densité électronique de l'atome d'azote auquel R^2 et R^3 sont liés,

20

- V , V' , W et W' , identiques ou différents, représentent : H, un groupe alkyle ou un halogène,

- X , X' , Y et Y' , identiques ou différents, représentent H, un halogène ou un groupe choisi parmi R' , OR' , OCOR' , NHCOH , OH , NH_2 , NHR' , $\text{N(R}')_2$, $(\text{R}')_2\text{N}^+\text{O}^-$, NHCOR' , CO_2H , $\text{CO}_2\text{R}'$, CN , CONH_2 , CONHR' ou CONR'_2 , dans lesquels R' est choisi parmi les groupes alkyle, aryle, aralkyle, alkaryle, alcène ou organosilyle, éventuellement perfluorés et éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes carboxyle, époxy, hydroxyle, alkoxy, amino, halogène ou sulfonique,

30

- a et b , identiques ou différents, valent 0 ou 1,

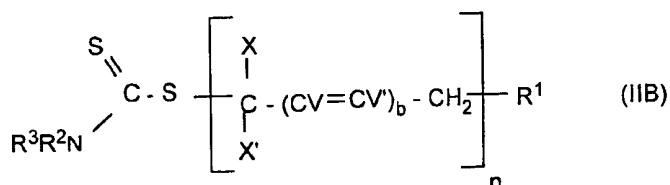
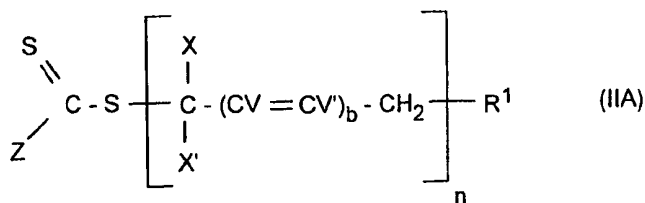
- m et n , identiques ou différents, sont supérieurs ou égaux à 1, et lorsque l'un ou l'autre est supérieur à 1, les motifs unitaires répétitifs sont identiques ou différents,

35

procédé dans lequel on met en contact :

- un monomère éthyléniquement insaturé de formule : $\text{CYY}' (= \text{CW} - \text{CW}')_a = \text{CH}_2$,

- un composé précurseur de formule générale (IIA) ou (IIB) :



dans laquelle Z, X, X', V, V', R¹, R² et R³ ont la même signification, et, b et n la même valeur, que précédemment,

10 - un initiateur de polymérisation radicalaire.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le monomère éthyléniquement insaturé est choisi parmi : le styrène ou ses dérivés, le butadiène, le chloroprène, les esters (méth)acryliques, et les nitriles vinyliques.

15

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que, dans les composés de formule (IA) et (IIA), le cycle Z est un cycle à base d'atomes de carbone.

20 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le cycle Z comprend au moins un autre hétéroatome que l'azote qui lie le cycle Z à -C(=S)S, cet hétéroatome étant choisi parmi O, S, N et/ou P.

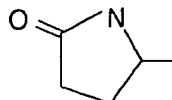
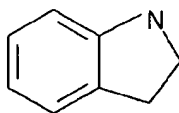
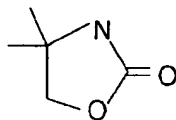
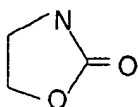
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que, dans les composés de formule (IA) et (IIA), le cycle Z est un cycle aromatique.

25

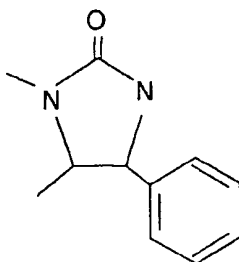
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que, dans les composés de formule (IA) et (IIA), le cycle Z comprend au moins un des groupes fonctionnels suivants : carbonyle (C=O), SO₂, POR'', R'' représentant un groupe alkyle, aryle, OR, SR, NR₂ avec R, identiques ou différents, représentant un groupe alkyle ou aryle.

30

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que, dans les composés de formule (IA) et (IIA), le cycle Z est substitué par au moins l'un des groupes suivants : alkyle, aryle, alkoxy-carbonyl ou aryloxy-carbonyl (-COOR), carboxy (-COOH), acyloxy (-O₂CR), carbamoyl (-CONR₂), cyano (-CN), alkyl-carbonyl, alkylaryl-carbonyl, aryl-carbonyl, arylalkyl-carbonyl, phthalimido, maleimido, succinimido, amidino, guanidino, hydroxy (-OH), amino (-NR₂), halogène, allyle, époxy, alkoxy (-OR), S-alkyle, S-aryle, des groupes présentant un caractère hydrophile ou ionique tels que les sels alcalins d'acides carboxyliques ou les sels alcalins d'acide sulfonique, les chaînes polyoxyde d'alkylène (POE, POP), les substituants cationiques (sels d'ammonium quaternaires), R représentant un groupe alkyle ou aryle.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que, dans les composés de formule (IA) et (IIA), le cycle Z est substitué par au moins un cycle carboné ou un hétérocycle, éventuellement aromatique et/ou substitué.
9. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que, dans les composés de formule (IA) et (IIA), le cycle Z et son substituant cyclique ont deux atomes communs.
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le cycle Z est choisi parmi l'un des cycles suivants :



50



11. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, pour les composés de
5 formule (IB) et (IIB), R^2 et/ou R^3 exercent un effet π attrateur.

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que R^2 et/ou R^3 représentent
un groupe carbonyle ou (hétéro)aromatique.

10 13. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, pour les composés de
formule (IB) et (IIB), R^2 et/ou R^3 exercent un effet Σ attrateur.

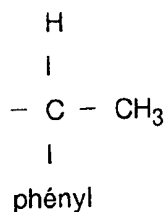
14. Procédé selon la revendication 1 ou 13, caractérisé en ce que, R^2 et/ou R^3
représentent un groupe alkyle substitué par des groupes électro-attracteurs.

15

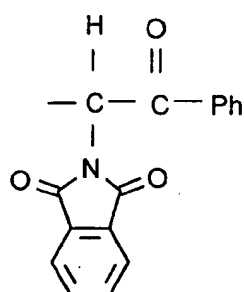
15. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce
que R^1 est choisi parmi les groupements :



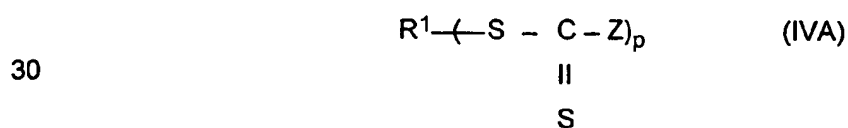
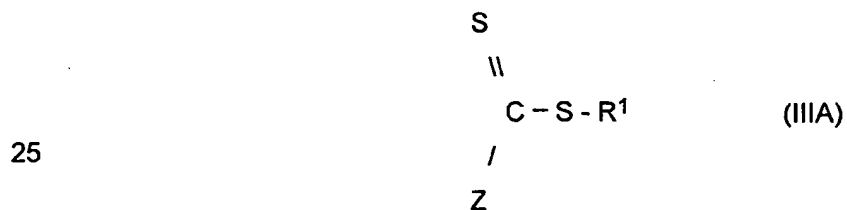
25



51

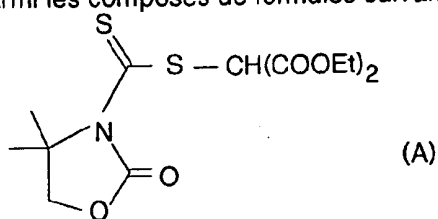


- 15 16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 et 15 à 6, caractérisé en ce que le composé précurseur de formule générale (IIA) est un polymère, et en ce que ledit polymère est issu de la polymérisation radicalaire d'un monomère éthyléniquement insaturé de formule : $\text{CXX}' (= \text{CV} - \text{CV}')_b = \text{CH}_2$ au cours de laquelle ledit monomère est mis en contact avec un initiateur de polymérisation radicalaire et un composé de formule
- 20 générale (IIIA) ou (IVA) :

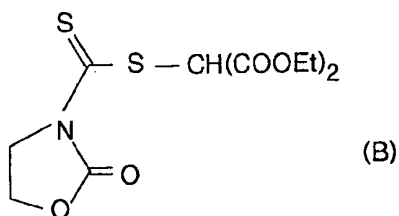


p étant compris entre 2 et 10

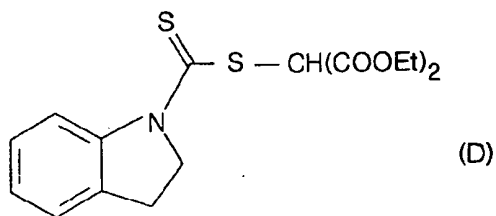
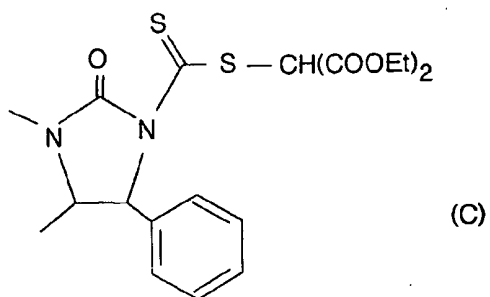
17. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le composé de formule (IIIA) est choisi parmi les composés de formules suivantes :



5

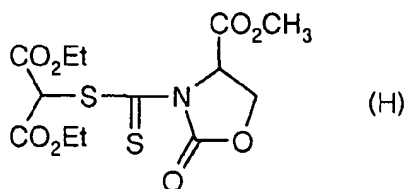
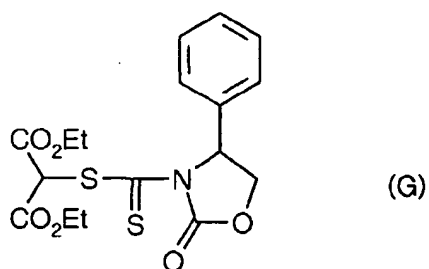
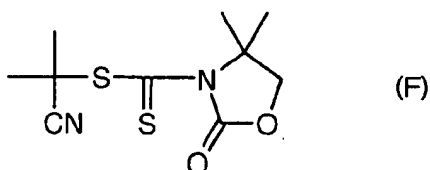
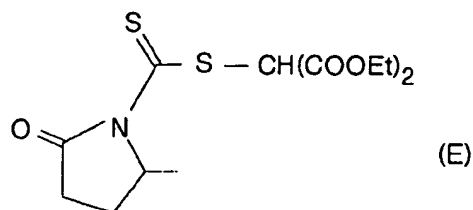


10

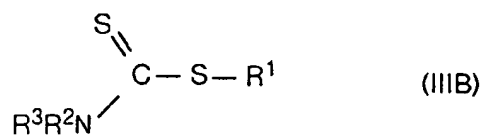


15

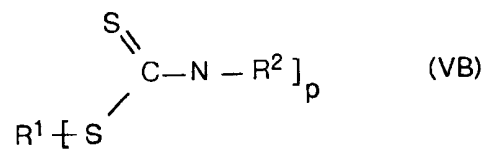
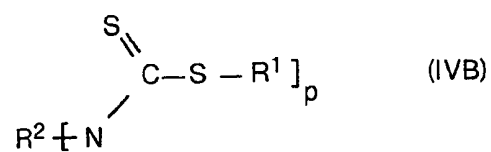
53



- 10 18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 11 à 16, caractérisé en ce
que le composé précurseur de formule générale (IIB) est un polymère, et en ce que ledit
polymère est issu de la polymérisation radicalaire d'un monomère éthyléniquement
insaturé de formule : $CXX' (= CV - CV')_b = CH_2$ au cours de laquelle ledit monomère est
mis en contact avec un initiateur de polymérisation radicalaire et un composé de
15 formule générale (IIIB), (IVB) ou (VB) :

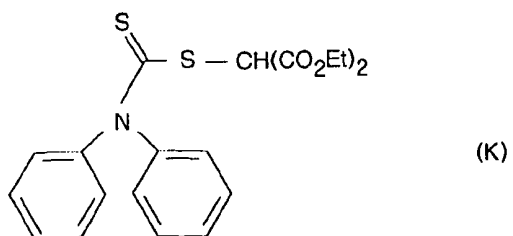
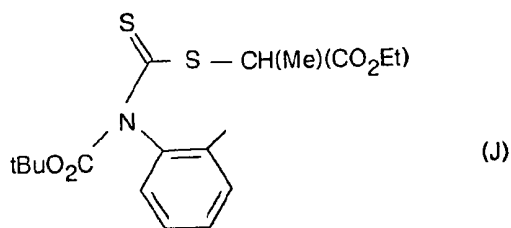
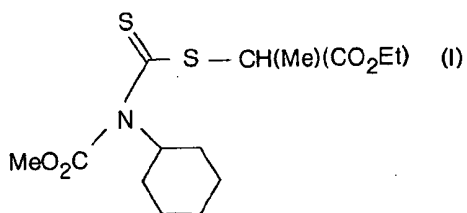


54



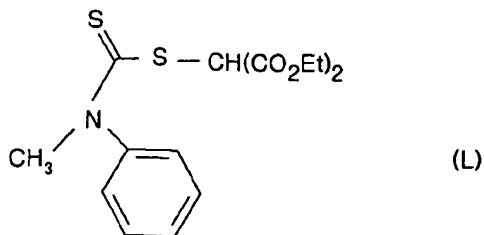
p étant compris entre 2 et 10.

- 5 19. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le composé de formule (IIIB) est choisi parmi les composés de formules suivantes :



10

55



20. Procédé de préparation de polymères multiblocs, caractérisé en ce qu'on répète au moins une fois la mise en oeuvre du procédé selon l'une des revendications 1 à 15 en utilisant :
- des monomères différents de la mise en oeuvre précédente, et
 - à la place du composé précurseur de formule (IIA) ou (IIB) le polymère à blocs issu de la mise en oeuvre précédente.
21. Polymère à blocs susceptible d'être obtenu par le procédé selon l'une des revendications précédentes.
22. Polymère à blocs selon la revendication précédente, caractérisé en ce qu'il présente un indice de polydispersité d'au plus 2.
23. Polymère à blocs selon la revendication précédente, caractérisé en ce qu'il présente un indice de polydispersité d'au plus 1,5.
24. Polymère à blocs selon l'une quelconque des revendications 21 à 23, caractérisé en ce qu'il présente au moins deux blocs polymères choisis parmi les associations suivantes :
- polystyrène/polyacrylate de méthyle
 - polystyrène/polyacrylate d'éthyle,
 - polystyrène/polyacrylate de tertiobutyle,
 - polyacrylate d'éthyle/polyacétate de vinyle,
 - polyacrylate de butyle/polyacétate de vinyle
 - polyacrylate de tertiobutyle/polyacétate de vinyle.
25. Polymère susceptible d'être obtenu par le procédé qui consiste à mettre en contact un monomère éthyléniquement insaturé de formule : $CXX' (= CV - CV')_b = CH_2$, un initiateur de polymérisation radicalaire et un composé de formule (IIIA), (IIIB), (IVA), (IVB) ou (VB).

26. Polymère selon la revendication 25, caractérisé en ce qu'il présente un indice de polydispersité d'au plus 2.
27. Polymère selon la revendication 25 ou 26, caractérisé en ce qu'il présente un indice
5 de polydispersité d'au plus 1,5.
28. Composé de formule générale (IIA) ou (IIB), caractérisé en ce qu'il présente un indice de polydispersité d'au plus 2.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C08F293/00 C08F2/38		International Application No PCT/FR 98/02867
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C08F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 98 01478 A (LE TAM PHUONG ;MOAD GRAEME (AU); RIZZARDO EZIO (AU); THANG SAN HOA) 15 January 1998	1-10, 16, 20-28
Y	* page 5, lines 9-15 ; page 15, lines 3-9 ; page 4, line 1- page 6, line 6 ; page 2, lines 6-10 ; page 10, lines 13-35 ; page 18, lines 9-12* see page 2, line 35 - page 3, line 5	11, 13, 15, 18
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 528 (C-1001), 29 October 1992. & JP 04 198303 A (SANYO CHEM IND LTD), 17 July 1992 see abstract; figures 10, 24 <div style="text-align: center;">--- -/-</div>	1, 3, 4, 6, 11-14, 16, 18, 20, 21
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex. </div>		
* Special categories of cited documents : <div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>*A* document member of the same patent family</p> </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search <div style="text-align: center; font-weight: bold;">18 February 1999</div>		Date of mailing of the international search report <div style="text-align: center; font-weight: bold;">03/03/1999</div>
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Hammond, A</div>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In International Application No
PCT/FR 98/02867

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>US 2 396 997 A (FRYLING ET AL) 19 March 1946</p> <p>* page 2, lines 29-30 ; page 2, lines 56-57 ; page 4, lines 64-75* ; see page 2, line 1 - page 3, line 10</p>	<p>1,2, 11-14, 18,19,25</p>
Y	<p>EP 0 421 149 A (TOSOH CORP) 10 April 1991 * page 4, line 24- page 5, line 12 ; page 4, lines 11-12* see page 3, line 3</p>	<p>11,13,18</p>
Y	<p>EP 0 296 850 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO) 28 December 1988 see page 23, line 9-41</p>	<p>1-23</p>
Y	<p>WO 96 15157 A (DU PONT ; COMMW SCIENT IND RES ORG (AU); MOAD GRAEME (AU); MOAD CAT) 23 May 1996 see the whole document</p>	<p>1-23</p>
Y	<p>OKAWARA M ET AL: "SYNTHESES AND PHOTOCHEMICAL REACTIONS OF POLYMERS CONTAINING DITHIOCARBAMATE AND XANTHATE GROUPS AND THEIR MODEL COMPOUNDS" BULLETIN OF THE TOKYO INSTITUTE OF TECHNOLOGY, no. 78, 1966, pages 1-16, XP002049822 see abstract</p>	<p>15</p>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In tional Application No

PCT/FR 98/02867

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9801478 A	15-01-1998	AU 3603397 A	02-02-1998
US 2396997 A	19-03-1946	NONE	
EP 0421149 A	10-04-1991	JP 2844785 B	06-01-1999
		JP 3212414 A	18-09-1991
		JP 3287613 A	18-12-1991
		JP 3093813 A	18-04-1991
		DE 69009380 D	07-07-1994
		DE 69009380 T	15-09-1994
		US 5089601 A	18-02-1992
EP 0296850 A	28-12-1988	JP 64000111 A	05-01-1989
		DE 3867334 A	13-02-1992
		US 5190989 A	02-03-1993
WO 9615157 A	23-05-1996	AU 4103596 A	06-06-1996
		BR 9510336 A	02-06-1998
		CA 2205030 A	23-05-1996
		EP 0791016 A	27-08-1997
		JP 10508885 T	02-09-1998

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De de Internationale No

PCT/FR 98/02867

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 C08F293/00 C08F2/38

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C08F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
P, X	WO 98 01478 A (LE TAM PHUONG ;MOAD GRAEME (AU); RIZZARDO EZIO (AU); THANG SAN HOA) 15 janvier 1998	1-10,16, 20-28
Y	* page 5, ligne 9-15 ; page 15, ligne 3-9 ; page 4, ligne 1 - page 6, ligne 6 ; page 2, ligne 6-10 ; page 10, ligne 13-35 ; page 18, ligne 9-12 * voir page 2, ligne 35 - page 3, ligne 5	11,13, 15,18
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 528 (C-1001), 29 octobre 1992 & JP 04 198303 A (SANYO CHEM IND LTD), 17 juillet 1992 voir abrégé; figures 10,24	1,3,4,6, 11-14, 16,18, 20,21

-/--



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

18 février 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

03/03/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Hammond, A

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De de Internationale No

PCT/FR 98/02867

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>US 2 396 997 A (FRYLING ET AL) 19 mars 1946</p> <p>* page 2, ligne 29-30 ; page 2, ligne 56-57 ; page 4, ligne 64-75 * voir page 2, ligne 1 - page 3, ligne 10</p>	1,2, 11-14, 18,19,25
Y	<p>EP 0 421 149 A (TOSOH CORP) 10 avril 1991 * page 4, ligne 24 - page 5, ligne 12 ; page 4, ligne 11-12 * voir page 3, ligne 3</p>	11,13,18
Y	<p>EP 0 296 850 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO) 28 décembre 1988 voir page 23, ligne 9-41</p>	1-23
Y	<p>WO 96 15157 A (DU PONT ; COMMW SCIENT IND RES ORG (AU); MOAD GRAEME (AU); MOAD CAT) 23 mai 1996 voir le document en entier</p>	1-23
Y	<p>OKAWARA M ET AL: "SYNTHESES AND PHOTOCHEMICAL REACTIONS OF POLYMERS CONTAINING DITHIOCARBAMATE AND XANTHATE GROUPS AND THEIR MODEL COMPOUNDS" BULLETIN OF THE TOKYO INSTITUTE OF TECHNOLOGY, no. 78, 1966, pages 1-16, XP002049822 voir abrégé</p>	15

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De l'ide internationale No

PCT/FR 98/02867

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9801478	A	15-01-1998	AU 3603397 A	02-02-1998
US 2396997	A	19-03-1946	AUCUN	
EP 0421149	A	10-04-1991	JP 2844785 B	06-01-1999
			JP 3212414 A	18-09-1991
			JP 3287613 A	18-12-1991
			JP 3093813 A	18-04-1991
			DE 69009380 D	07-07-1994
			DE 69009380 T	15-09-1994
			US 5089601 A	18-02-1992
EP 0296850	A	28-12-1988	JP 64000111 A	05-01-1989
			DE 3867334 A	13-02-1992
			US 5190989 A	02-03-1993
WO 9615157	A	23-05-1996	AU 4103596 A	06-06-1996
			BR 9510336 A	02-06-1998
			CA 2205030 A	23-05-1996
			EP 0791016 A	27-08-1997
			JP 10508885 T	02-09-1998

PCT

WORLD ORGANIZATION FOR INTELLECTUAL PROPERTY

International Office

INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED ACCORDING TO THE AGREEMENT
ON INTERNATIONAL COOPERATION IN THE AREA OF PATENTS (PCT)

51) International Patent Classification⁶:

C08F 293/00, 2/38

A1

11) International Publication No.: WO 99/35177

43) International Date of Publication: 7/15/99

21)	International Application No.: PCT/FR98/-02867	81)	Designated countries: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW) Eurasian Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
22)	Date of International Application: December 23, 1998		
30)	Data relative to the priority: 97/16779 12/31/1997 FR 98/09780 7/30/1998 FR		
71)	Applicant (<i>for all designated countries except the US</i>): RHODIA CHIMIE [FR/- FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).		
72)	Inventor; and		
75)	Inventor/Applicant (<i>only for US</i>): CORPART, Pascale [FR/FR]; 3, allée des Erables, F-95110 Sannois (FR). CHAR- MOT, Dominique [FR/FR]; 10, rue Colette Audry, F-93310 Le Pré Saint Gervais (FR). ZARD, Samir [FR/FR]; 6, impasse des 4 Vents, F-91190 Gif sur Yvette (FR). FRANCK, Xavier [FR/FR]; 6, allée de la résidence du Château de Courcelles, F- 91190 Gif sur Yvette (FR).		
74)	Representative: DUBRUC, Philippe;		Published

Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).	<i>With international search report.</i>
54) Title: METHOD FOR BLOCK POLYMER SYNTHESIS BY CONTROLLED RADICAL POLYMERIZATION FROM DITHIOCARBAMATE COMPOUNDS	

57) Abstract

The invention concerns a polymerization method for block polymers of general formula (IA) or (IB), which consists in contacting: an ethylenically unsaturated monomer of formula $CYY' (=CW-CW')_a=CH_2$, a precursor compound of general formula (IIA) or (IIB), a radical polymerization initiator.

FOR INFORMATION

Codes for the identification of PCT contracting states on the title page of the Description, countries which publish international applications according to the PCT.

AL	Albania	LS	Lesotho
AM	Armenia	LT	Lithuania
AT	Austria	LU	Luxembourg
AU	Australia	LV	Latvia
AZ	Azerbaijan	MC	Monaco
BA	Bosnia-Herzegovina	MD	Republic of Moldova
BB	Barbados	MG	Madagascar
BE	Belgium	MK	Macedonia
BF	Burkina Faso	ML	Mali
BG	Bulgaria	MN	Mongolia
BJ	Benin	MR	Mauritania
BR	Brazil	MW	Malawi
BY	Belarus	MX	Mexico
CA	Canada	NE	Nigeria
CF	Central African Republic	NL	The Netherlands
CG	Congo	NO	Norway
CH	Switzerland	NZ	New Zealand
CI	Ivory Coast	PL	Poland
CM	Cameroon	PT	Portugal
CN	China	RO	Romania
CU	Cuba	RU	Federation of Russia
CZ	Czech Republic	SD	Sudan
DE	Germany	SE	Sweden
DK	Denmark	SG	Singapore
EE	Estonia	SI	Slovenia
ES	Spain	SK	Slovakia
FI	Finland	SN	Senegal
FR	France	SU	Soviet Union
GA	Gabon	SZ	Swaziland
GB	United Kingdom	TD	Chad
GE	Georgia	TG	Togo
GH	Ghana	TJ	Tajikistan
GN	Guinea	TM	Turkmenistan
GR	Greece	TR	Turkey
HU	Hungary	TT	Trinidad-Tobago
IE	Ireland	UA	Ukraine
IL	Israel	UG	Uganda
IS	Iceland	US	United States of America
IT	Italy	UZ	Uzbekistan
JP	Japan	VN	Vietnam
KE	Kenya	YU	Yugoslavia
KG	Kyrgyzstan	ZW	Zimbabwe
KP	Peoples' Democratic Republic of Korea		
KR	Republic of Korea		
KZ	Kazakhstan		
LC	St. Lucia		
LI	Liechtenstein		
LK	Sri Lanka		
LR	Liberia		

**METHOD FOR BLOCK POLYMER SYNTHESIS
BY CONTROLLED RADICAL POLYMERIZATION
FROM DITHIOCARBAMATE COMPOUNDS**

The present invention concerns a new method of radical polymerization, which gives access to block copolymers.

Block copolymers are usually prepared by ionic polymerization. This type of polymerization has several disadvantages:

- it permits polymerization of only certain types of apolar monomers, notably styrene and butadiene,
- it requires a particularly pure reaction medium and temperatures which are frequently below the ambient temperature, so as to minimize parasitic reactions.

Thus, the constraints of performing the reaction are severe.

Radical polymerization has the advantage of being carried out easily without excessive purity conditions having to be observed and at temperatures equal to or above ambient temperature. During this polymerization, the macroradicals, which have a very short life, combine irreversibly by coupling or dismutation. When the polymerization proceeds in the presence of several comonomers, the variation of mixture is infinitely small in comparison to the life of the macroradical, so that the chains have a statistical distribution of monomer units and a sequenced distribution.

Consequently, until recently, there was no method of radical polymerization that permitted the preparation of block polymers.

Then, a new method of radical polymerization was developed: this is radical polymerization called "controlled" or "living" polymerization. This controlled radical polymerization proceeds by growth by propagation of macroradicals.

Several techniques of controlled radical polymerization are known at present, in which the ends of the polymer chains can be reactivated in the form of a radical by homolytic bond scission, for example, C-O or C-halogen).

Thus, controlled radical polymerization has the following distinctive aspects:

1. the number of chains is fixed during the entire duration of the reaction,
2. the chains all grow at the same rate, which is manifested by
 - a linear increase of the molecular weight with conversion,
 - a narrow weight distribution.
3. the average molecular weight is controlled by the molar ratio of monomer/chain precursor.
4. the possibility to prepare block copolymers.

The controlled character is more marked when the rate of consumption of the chain precursor is very large in comparison to the rate of growth of the chains (propagation). There are cases where this is not always true and conditions 1 and 2 are not observed, nevertheless, it is always possible to prepare block copolymers.

Several approaches were described to control radical polymerization. The one most currently cited consists in introducing counter-radicals into the medium, which combine reversibly with the growing macroradicals, for example, nitroxyl radicals (Georges *et al.*, *Macromolecules*, **2**, 1987 (1993)). This technique is characterized by a high temperature in order to labilize the C-O bond.

Another method, called *Atom Transfer Radical Polymerization* uses transition metal salts in combination with organic ligands and an initiator generally consisting of an organic halide; the control of the polymerization is made possible by reversible activation of the C-halogen bond (Matyjaszewski, K., *PCT WO 96/30421*). A disadvantage of this polymerization is that it requires a stoichiometric quantity of metal per chain precursor.

Otsu (Otsu et al., Makromol. Chem. Rapid Comm., **3**, 127-132 (1982), Otsu *et al.*, *ibid*, **3**, 123-140 (1982), Otsu *et al.*, *Polymer Bull.*, **7**, 45 (1984), *ibid*, **11**, 135 (1984), Otsu *et al.*, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A21**, 961 (1984), Otsu *et al.*, *Macromolecules*, **19**, 2087 (1989)), showed that certain organic sulfides, particularly dithiocarbamates, permit chain growth in a controlled manner under UV irradiation, according to the following principle:

Reaction 1

The principle is based on the photolysis of the C-S bond, which regenerates the carbon macroradical on the one hand, and the dithiocarbamyl radical on the other hand. The controlled nature of the reaction is due to the reversibility of the C-S bond under UV irradiation. It is thus possible to obtain block copolymers. On the other hand, the rate of exchange of propagating species and "dormant species" of reaction 1 above is not very large in comparison to the rate of propagation, as a consequence of which relatively broad molecular weight distributions are

generated. Thus, the polydispersity index ($I_p = M_w/M_n$) is between 2 and 5 (Otsu *et al.*, **25**, 7/8, 643-650 (1989)).

The xanthate and dithiocarbamate disulfides are themselves well known as conventional radical polymerization transfer agents in the thermal mode and in the presence of an initiator, but none of them permitted so far to control the polymerization and even less to produce block copolymers.

Until now, it was known that disulfides (tetraalkylthiuram disulfide, diisopropylxanthate disulfide, mercaptobenzothiazole disulfide) are activatable thermally or under UV irradiation, while the monosulfides (dithiocarbamates, substituted xanthates) are activatable only under UV irradiation (Roha *et al.*, *Macromol. Symp.*, **91**, 81-92, (1995), Okawara *et al.*, *Bull. of the Tokyo Inst. of Techn.*, No. 78, 1966).

However, controlled radical polymerization using a UV irradiation source is very difficult to use, particularly from the industrial point of view, because the penetration of the UV photons into the polymerization medium is limited, both due to absorption phenomena (the majority of ethylenic monomers absorbed in the 210-280 nm range) as well as due to scattering phenomena in dispersed media (suspension, emulsion).

On the other hand, it was shown (Turner *et al.*, *Macromolecules*, **23**, 1856-1859 (1990)) that photopolymerization in the presence of dithiocarbamate generates carbon disulfide and can be accompanied by a loss of control of the polymerization.

Therefore, for these reasons, an attempt is made to develop a technique that permits access to block copolymers by a method without UV irradiation, preferably by thermal initiation. Now, at this time, no controlled radical polymerization system could be produced with dithiocarbamate compounds in the absence of a UV source.

The document WO98/01478 describes a method of preparation of block copolymers by

controlled radical polymerization. According to this document, such a method cannot be carried out with the aid of compounds called chain transfer agents chosen from dithiocarbamates, which have the general formula:

Controlled radical polymerization has the advantage over conventional radical polymerization when one has to prepare chains of low molecular weights and functionalized chains (reactive telomers). Such polymers are needed for specific applications, for example, coatings and adhesives.

Thus, when one attempts to synthesize grafted chains on the average with 2 functional comonomers, the fraction of chains with at most one functional site becomes large when the mean degree of polymerization is less than a threshold value (e.g., 20 or 30). On the other hand, controlled radical polymerization permits reduction or even inhibition of the formation of these oligomers with zero or one functional site which degrades the performances in application.

A goal of the present invention is to propose a new method of controlled radical polymerization for the synthesis of block polymers, starting from dithiocarbamates.

Another goal of the present invention is to propose a new method of controlled radical polymerization for the synthesis of block polymers starting from dithiocarbamates in the absence of a UV source.

Another goal is to propose a method of controlled radical polymerization for the synthesis of block polymers starting from all types of monomers.

Another goal is to propose a method of controlled radical polymerization for the synthesis of block polymers not containing any metallic impurities which would be harmful during utilization.

Another goal is to propose a method of controlled radical polymerization for the synthesis of block copolymers, the said polymers being functionalized at the end of the chain.

Another goal is to propose a method of controlled radical polymerization for the synthesis of polymers and block copolymers having a low polydispersity index.

Another goal is to propose a method for the controlled radical polymerization for the synthesis of oligomers having a constant level of functions from chain to chain.

For these purposes, the invention is concerned with a method of preparation of block polymers with the general formula (IA) or (IB):

in which:

- R^1 represents:

- (i) an alkyl, acyl, aryl, alkene or alkyne groups, optionally substituted, or

- (ii) a carbon ring, saturated or not, optionally substituted or an aromatic ring, or
- a heterocycle (iii), which can be saturated or not, and optionally substituted or an aromatic heterocycle. These groups and rings (i), (ii) and (iii) can be substituted by substituted phenyl groups, substituted aromatic groups or the groups: alkoxy carbonyl or aryloxy carbonyl (-COOR), carboxyl (-COOH), acyloxy (-O₂CR), carbamoyl (-CONR₂), cyano (-CN), alkyl carbonyl, alkylaryl carbonyl, aryl carbonyl, arylalkyl carbonyl, phthalimido, maleimido, succinimido, amidino, guanidino, hydroxyl (-OH), amino (-NR₂), halogen, allyl, epoxy, alkoxy, (-OR), S-alkyl, S-aryl, organosilyl, groups having a hydrophilic nature or ionic nature, such as alkali salts or carboxylic acids, the alkali salts of sulfonic acid, polyoxyalkylene chains (POE, POP), cationic substituents (quaternary ammonium salts),
R representing an alkyl or aryl group,

- **Z** is a ring optionally substituted, comprising a nitrogen atom through which Z is bonded to the group C(=S)-S- of the formula (IA), other atoms of the said ring inducing a delocalization or electron-attracting effect on the electron density of the nitrogen atom,

- **R²** and **R³** can be identical or different and represent:

- (i) an alkyl, acyl, aryl, alkene or alkyne group, optionally substituted, or
- (ii) a carbon ring which can be saturated or not, optionally substituted or an aromatic ring, or

• a heterocycle (iii) which can be saturated or not and optionally substituted, and these groups and rings (i), (ii) and (iii) can be substituted by:

A substituted phenyl groups or substituted aromatic groups,

A groups: alkoxy carbonyl or aryloxy carbonyl (-COOR), carboxyl (-COOH), acyloxy (-O₂CR), carbamoyl (-CONR₂), cyano (-CN), alkyl carbonyl, alkylaryl carbonyl, aryl carbonyl, arylalkyl carbonyl, phthalimido, maleimido, succinimido, amidino, guanidino, hydroxyl (-OH), amino (-NR₂), halogen, allyl, epoxy, alkoxy (-OR), S-alkyl, S-aryl,

- A groups having the hydrophilic or ionic nature, such as alkali salts of carboxylic acids, alkali salts of sulfonic acid, polyalkylene oxide chains (POE, POP), cationic substituents (quaternary ammonium salts),
 R representing an alkyl or aryl group,
 and, for at least R^2 or R^3 , these groups and rings (i), (ii), (iii) induce a delocalization or electron-attracting effect toward the electron density of the nitrogen atom to which R^2 and R^3 are bonded,
- V, V', W and W' , which can be identical or different, represent: H, an alkyl group or a halogen,
- X, X', Y and Y' , can be identical or different, and represent: H, a halogen or a group chosen from $R', OR', OCOR', NHCOH, OH, NH_2, NHR', N(R')_2, (R')_2N+O^-, NHCOR', CO_2H, CO_2R', CN, CONH_2, CONHR'$ or $CONR'_2$, in which R' is chosen from alkyl, aryl, aralkyl, alkaryl, alkene or organosilyl groups, optionally perfluorinated and optionally substituted by one or more carboxyl, epoxy, hydroxyl, alkoxy, amino, halogen or sulfonic acid groups.
- a and b , can be identical or different, and have a value of 0 or 1,
- m and n can be identical or different, are greater than or equal to 1, and when one or the other is greater than 1, the repeating units are identical or different,

method according to which one contacts:

- an ethylenically unsaturated monomer having the formula: $CYY' (=CW - CW')_a = CH_2$,
- a precursor compound having the general formula (IIA) or (IIB):

in which Z, X, X', V, V', R¹, R² and R³ have the same meaning, and b and n have the same value as previously,

- a radical polymerization initiator.

Thus, the method according to the invention consists in contacting a radical polymerization initiator, an ethylenically unsaturated monomer and a precursor having general formula (IIA) or (IIB).

The radical polymerization initiator can be chosen from the initiators used classically in radical polymerization. This can be, for example, one of the following initiators:

- the hydrogen peroxides, such as: tertiary butyl hydroperoxide, cumene hydroperoxide, t-butyl-peroxyacetate, t-butylperoxybenzoate, t-butylperoxyoctoate, t-butylperoxyneodecanoate, t-butylperoxyisobutyrate, lauroyl peroxide, t-amylperoxypivalate, t-butylperoxypivalate, dicumyl peroxide, benzoyl peroxide, potassium persulfate, ammonium persulfate,

- azo compounds, such as: 2,2'-azobis(isobutyronitrile), 2,2'-azobis(2-butanenitrile), 4,4'-azobis(4-pentanoic acid), 1,1'-azobis(cyclohexanecarbonitrile), 2-(t-butylazo)-2-cyanopropane, 2,2'-azobis[2-methyl-N-(1,1)-bis(hydroxymethyl)-2-hydroxyethyl] propionamide, 2,2'-azobis(2-methyl-N-hydroxyethyl)-propionamide, 2,2'-azobis(N,N'-dimethyleneisobutyramidine dichloride, 2,2'-azobis(2-amidinopropane) dichloride, 2,2'-azobis(N,N'-dimethyleneisobutyramide), 2,2'-azobis(2-methyl-N-[1,1-bis(hydroxymethyl)-2-hydroxyethyl] propionamide}, 2,2'-azobis(2-methyl-N-[1,1-bis(hydroxymethyl)ethyl] propionamide), 2,2'-azobis[2-

methyl-N-(2-hydroxyethyl) propionamide], 2,2'-azobis(isobutyramide) dihydrate,

- redox systems comprising combinations, such as:

A mixtures of hydrogen peroxide, alkyl peroxide, peresters, percarbonates and similar, and any of the salts of iron, titanium salts, zinc formaldehyde sulfoxylate or sodium formaldehyde sulfoxylate and reducing sugars,

- persulfates, perborates or perchlorates of alkali metals or ammonium in combination with an alkali metal bisulfite, such as sodium metabisulfite and reducing sugars,

- alkali metal persulfates in combination with an arylphosphinic acid, such as benzene-phosphonic acid and other similar ones, and reducing sugars.

Preferably, the quantity of initiator to be used is determined so that the quantity of radicals generated is at most 25% by mole with respect to the quantity of compound (IIA) or (IIB), and even more preferably at most 15% by mole.

As the **ethylenically unsaturated monomer**, one uses more specifically according to the invention the monomers chosen from styrene or its derivatives, butadiene, chloroprene, (meth)acrylic esters, vinyl esters and vinyl nitriles.

Butadiene and chloroprene corresponding to the case where a and b = 1 in formulas (IA), (IB), (IIA) or (IIB) and in the formula of the monomer given previously.

(Meth)acrylic acid esters are esters of acrylic acid and methacrylic acid with C₁-C₁₂ hydrogenated or fluorinated alcohols, preferably C₁-C₈. Among the compounds of this type, one can cite: methyl acrylate, ethyl acrylate, propyl acrylate, n-butyl acrylate, isobutyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, t-butyl acrylate, methyl methacrylate, ethyl methacrylate, n-butyl methacrylate, isobutyl methacrylate.

The vinyl nitriles include more particularly those which have 3 to 12 carbon atoms, in particular, acrylonitrile and methacrylonitrile.

It is to be noted that styrene can be replaced in totality or in part by derivatives such as alphanethylstyrene or vinyl toluene.

The other ethylenically unsaturated monomers that can be used alone or in mixtures or which are copolymerizable with the above monomers are notably:

vinyl esters of carboxylic acids, such as vinyl acetate, vinyl Versatate®, vinyl propionate,

- vinyl halides,
- unsaturated ethylenic mono- and dicarboxylic acids such as acrylic acid, methacrylic acid, itaconic acid, maleic acid, fumaric acid, and monoalkyl esters of dicarboxylic acids of the type cited with the alkanols having preferably 1 to 4 carbon atoms and their N-substituted derivatives,
- amides of unsaturated carboxylic acids, such as acrylamide, methacrylamide, N-methylolacrylamide or methacrylamide, the N-alkylacrylamides,
- ethylenic monomers carrying a sulfonic acid group and alkali or ammonium salts of these, for example, vinylsulfonic acid, vinylbenzenesulfonic acid, α -acrylamidomethylpropanesulfonic acid, 2-sulfoethylene methacrylate,
- amides of vinylamine, notably vinylformamide and vinylacetamide,
- ethylenically unsaturated monomers having a secondary, tertiary or quaternary amino group, or a heterocyclic group containing nitrogen, such as, for example, vinylpyridine,

vinylimidazole, aminoalkyl (meth)acrylates and aminoalkyl (meth)acrylamides, such as dimethylaminoethyl (meth)acrylate, diisopropylaminoethyl (meth)acrylate, dimethylamino (meth)acrylamide. It is also possible to use zwitter ion monomers, for example, sulfopropyl-(dimethyl)aminopropyl acrylate.

For the preparation of copolymers having formula (IA) or (IB) for which $Y = H$ and $Y' = NH_2$, preferably the amides of vinylamine are used as the ethylenically unsaturated monomers, for example, vinyl formamide or vinyl acetamide. Then the copolymer obtained is hydrolyzed at an acidic or basic pH.

For the preparation of copolymers having the formula (IA) or (IB) for which $Y = H$ and $Y' = OH$, preferably vinyl esters of carboxylic acids are used as the ethylenically unsaturated monomers, for example, vinyl acetate. Then the copolymer obtained is hydrolyzed at an acidic or basic pH.

The types and quantities of the copolymerizable monomers used according to the present invention vary as a function of the final special application to which the block polymer is intended. These variations are well known and can easily be determined by the person skilled in the art.

In order for the polymer having general formula (IA) or (IB) be a block polymer, the **"precursor" compound of general formula (IIA) or (IIB)** should be a polymer. Thus, n is greater than or equal to 1, preferably greater than 5. The monomer units of this polymer may be identical or different.

The essential characteristics of the invention relate to the nature of this precursor having general formula (IIA) or (IIB). This precursor (IIA) or (IIB) is part of the dithiocarbamate family, the functional group of which is:

In the case of copolymers having **formula (IA)** or of polymeric precursors having **formula (IIA)**, the nitrogen atom of the dithiocarbamate function should be part of a ring and the other atoms of the said ring should have an electron-attracting effect on the doublet of the nitrogen of the dithiocarbamate function.

This ring Z, comprising the nitrogen of the dithiocarbamate function, can be of different nature as long as there is an electron-attracting effect on the nitrogen doublet.

Considering the method, the multiblock polymers having the formula (IA) have the same characteristics with regard to ring Z.

In compounds having formula (IA) and (IIA), the ring Z is a ring based on carbon atoms. This carbon ring may comprise at least one heteroatom other than nitrogen, which bonds the ring to the -C(=S)-S- group; this heteroatom may be chosen from O, S, N and/or P. It is preferably O or N.

The ring Z can be an aromatic or heteroaromatic ring.

The ring Z can be functionalized and comprise at least one of the following functional groups: carbonyl (C=O), SO₂, POR", R" representing an alkyl, aryl, OR, SR, NR₂ group with R representing an alkyl or aryl group, which may be identical or different. Preferably, the functional group is carbonyl.

It is also preferable when the functional group is directly bonded to the nitrogen of the dithiocarbamate function.

The ring Z may be substituted by at least one of the following groups: alkyl, aryl, alkoxy carbonyl or aryloxy carbonyl (-COOR), carboxyl (-COOH), acyloxy (-O₂CR), carbamoyl (-CONR₂), cyano (-CN), alkyl carbonyl, alkyl aryl carbonyl, aryl carbonyl, aryl alkyl carbonyl, phthalimido, maleimido, succinimido, amidino, guanidino [guanidino?], hydroxyl (-OH), amino (-NR₂), halogen, allyl, epoxy, alkoxy (-OR), S-alkyl, S-aryl, groups having hydrophilic or ionic nature, such as alkali salts of carboxylic acids or alkali salts of sulfonic acid, polyalkylene oxide chains (POE, POP), cationic substituents (quaternary ammonium salts), R representing an alkyl or aryl group.

The ring Z may also be substituted by at least carbon ring or heterocyclic ring, optionally an aromatic one and/or substituted by one of the preceding groups. In the latter case, and according to a preferred variant, the ring Z and its cyclic substituents have two atoms in common.

The ring Z is preferably chosen from one of the following rings:

Similarly, in the case of copolymers having the **formula (IB)** or polymeric precursors having **formula (IIB)**, the nitrogen atom of the dithiocarbamate function should be bonded to R^2 and R^3 groups, at least one of which induces a delocalizing or electron-attracting effect on the electron density of the nitrogen atom of the dithiocarbamate function.

According to a first variant, R^2 and/or R^3 exercise a π -attracting effect. For this purpose, R^2 and/or R^3 may represent a carbonyl or a (hetero)aromatic group.

According to a second variant, R^2 and/or R^3 exercise a Σ -attracting effect. For this purpose, R^2 and/or R^3 may represent an alkyl group substituted by electron-attracting groups.

Regarding the substituent R^1 of compounds having formula (IA), (IB), (IIA) and (IIB), it preferably represents the following:

- a group having the formula $CR^{11}R^{12}R^{13}$ in which:
 - A R^{11} , R^{12} and R^{13} represent groups (i), (ii) or (iii) as defined above, or
 - A $R^{11} = R^{12} = H$ and R^{13} is an aryl, alkene or alkyne group,
- or a $-COR^{14}$ group in which R^{14} represents a (i), (ii) or (iii) group, such as defined above.

It can specifically be chosen from the following groups:

WO 99/35177

PCT/FR98/02867

phényl = phenyl

The polymeric precursor having formula (IIA) may be obtained by radical polymerization of an ethylenically unsaturated monomer having the formula: $CXX' (= CV - CV')_b = CH_2$ by bringing the said monomer into contact with a radical polymerization initiator and a compound having general formula (IIIA) or (IVA):

p is between 2 and 10, preferably between 2 and 5.

In the general formulas (IIIA) or (IVA), the symbols Z and R^1 have the same significance as previously. The preferences regarding its symbols are the same as above.

Among the compounds having formula (IVA), when $p = 2$, R^1 may be chosen from the groups - CH_2 - phenyl - CH_2 - or - $(CH_2)_q$ -, with q between 2 and 10.

According to the preferred variants, the compound having formula (IIIA) is chosen from those having the following formulas (A) and (E):

WO 99/35177

PCT/FR98/02867

WO 99/35177

PCT/FR98/02867

WO 99/35177

PCT/FR98/02867

Similarly, the precursor compound having general formula (IIB) can be obtained by radical polymerization of an ethylenically unsaturated monomer having the formula: $CXX' (= CV - CV')_b = CH_2$ during which the said monomer is put into contact with a radical polymerization initiator and a compound having general formula (IIIB), (IVB) or (VB):

p being between 2 and 10.

In the general formulas (IIIB), (IVB) or (VB), the symbols R^1 , R^2 and R^3 have the same meaning as before. The preferences regarding these symbols are the same as above.

According to the preferred variants, the compound having formula (IIIB) is chosen from compounds having the following formulas:

The compounds having formula (IIIA) or (IIIB) are generally obtained by reaction of the corresponding amine with CS₂ so as to obtain salts having the formulas:

or:

in which M represents sodium, potassium or lithium.

This salt is then put into contact with a halogenated derivative Hal-R¹ (Hal represents Cl, Br or I) to give the precursor having formula (IIIA) or (IIIB).

During the synthesis of the polymeric precursor having formula (IIA) or (IIB), the radical polymerization initiators and the ethylenically unsaturated monomers are of the types cited previously.

The complete synthesis procedure of a block polymer having formula (IA) or (IB) according to the invention may thus consist of:

(1) synthesizing a polymer by bringing into contact an ethylenically unsaturated monomer having the formula: CXX' (= CV - CV')_b = CH₂, a radical polymerization initiator, and a compound having formula (IIIA), (IIIB), (IVA), (IVB) or (VB),

(2) to use this polymer obtained in step (1) as a precursor of general formula (IIA) or (IIB) to prepare a diblock polymer by bringing it into contact with a new ethylenically

unsaturated monomer having the formula: $CYY' (= CW - CW')_a = CH_2$ and a radical polymerization initiator.

This step (2) can be repeated as many times as desired with new monomers to synthesize new blocks and to obtain a multiblock polymer.

As indicated above, for the preparation of precursors having formula (IIA) or (IIB) for which $X = H$ and $X' = NH_2$, preferably amides of vinylamine are used as ethylenically unsaturated monomers, for example, vinylformamide or vinylacetamide. Then the polymer obtained is hydrolyzed at an acidic or basic pH.

Similarly, for the preparation of precursors having formula (IIA) or (IIB), for which $X = H$ and $X' = OH$, preferably vinyl esters of a carboxylic acid are used as ethylenically unsaturated monomers, such as, for example, vinyl acetate. Then the polymer obtained is hydrolyzed at an acidic or basic pH.

According to this principle, thus, the invention also concerns a method of preparation of multiblock polymers in which the performance of the procedure described previously is repeated at least once, using:

- different monomers from the previous procedure, and
- using in place of the precursor compound, as in formula (IIA) or (IIB), the block polymer obtained from the preceding procedure.

If the procedure is repeated once, a triblock polymer will be obtained and if it is repeated a second time, a quadriblock polymer will be obtained, and so on. In this way, in each new procedure, the product obtained is a polymer with blocks having additional polymeric blocks.

Thus, for the preparation of multiblock polymers, the procedure consists in repeating the previous procedure several times on the block polymer obtained in each of the preceding

procedures with different monomers.

According to this method of preparation of multiblock polymers, if it is desired to obtain homogeneous block polymers and not those with a composition gradient and if all the successive polymerizations are carried out in the same reactor, it is essential that all the monomers used during a step be consumed before the polymerization of the next step begins, thus, before the new monomers are introduced.

The compounds having formula (IVA) and (IVB) are of particular interest because they permit growth of a polymer chain on at least two active sites. With this type of compound, it is possible to economize in the polymerization steps to obtain a copolymer with n blocks.

Thus, if p is 2, the first block is obtained by polymerization of a monomer M_1 in the presence of the compound having formula (IVA) or (IVB). This first block can then grow at each of its ends by polymerization of a second monomer M_2 . In this way, a triblock copolymer is obtained. This triblock copolymer itself can grow at each of its ends by polymerization of a third monomer M_3 . Thus, a "pentablock" copolymer is obtained in only three steps.

If p is greater than 2, the method permits the preparation of homopolymers or copolymers with blocks, the structure of which is "multiarmed" or hyperbranched.

The polymerization is carried out according to any method known to the person skilled in the art. It can be carried out in bulk, in solution or in emulsion. The temperature may vary between ambient temperature and 150°C according to the nature of the monomers used. The procedure is carried out in the absence of a UV source.

The method according to the invention has the advantage of leading to block polymers having a low polydispersity index.

It also permits control of the molecular weight of the polymers.

Thus, the invention is also concerned with block polymers that can be obtained by the preceding method.

In general, these polymers have a polydispersity index (I_p) at most 2, preferably at most 1.5.

The preferred block polymers are those having at least two polymeric blocks chosen from the following combinations:

- polystyrene/polymethyl acrylate,
- polystyrene/polyethyl acrylate,
- polystyrene/polytertiary butyl acrylate,
- polyethyl acrylate/polyvinyl acetate,
- polybutyl acrylate/polyvinyl acetate,
- polytertiary butyl acrylate/polyvinyl acetate.

Finally, the method of synthesis of the precursor polymers in general formula (IIA) or (IIB) also permits synthesis of polymers having a low polydispersity index. Generally, these precursor polymers have a polydispersity index of at most 2, preferably at most 1.5.

Preferably, for these polymeric precursors having general formula (IIA) or (IIB), n is greater than or equal to 6.

The following examples illustrate the invention however without limiting its scope.

EXAMPLES

1. SYNTHESIS OF PRECURSOR COMPOUNDS HAVING FORMULA (IIIA) OR (IIB)

Example 1.1: Synthesis of the dithiocarbamate of formula (A)

In a flask, 17.8 g of 2-amino-2-methyl-1-propanol are dissolved in 100 mL of a 0.1 M sodium ethanolate solution in ethanol. Then, 24 mL of diethylcarbonate is added and the solution obtained is agitated for 24 hours. The solvent is then evaporated. After drying, 17.26 g of 5,5-dimethyl-2-oxazolidone is obtained in a yield of 75%.

Fifty % sodium hydride, 5.28 g, is washed with pentane. It is added to a mixture of THF/DMSO (100 mL THF/100 mL DMSO). This solution is cooled to 0EC. Then 11.5 g of 5,5-dimethyl-2-oxazolidone obtained in the first step is added to it. The cooling system is interrupted and the reaction mixture is agitated for 1 hour 30 minutes. A white precipitate appears then. The temperature is again brought to 0EC and 1 equivalent of CS₂ (7.6 g) is added. The solution becomes red-colored and the agitation is maintained until this reaction medium becomes completely clear (approximately 3 hours). The solution is then taken up in water and extracted with dichloromethane.

The aqueous phase is recovered and 50 mL of ethanol and 16.2 mL of diethyl chloromalonate is added. Agitation is maintained overnight at ambient temperature and the yellow solution obtained is concentrated under vacuum before being taken up in a saturated aqueous solution of sodium chloride. Finally, it is extracted with ether.

Thus, 7.9 g of dithiocarbamate having formula (A) are isolated by column chromatography. The yield is 23%.

Example 1.2: Synthesis of the dithiocarbamate having formula (B)

Fifty % sodium hydride, 2.6 g, is washed with pentane. It is then introduced into a mixture of THF/DMSO (200 mL of THF/200 mL of DMSO). Then 4.35 g of oxazolidone are added and the solution is agitated for one hour at ambient temperature. A white precipitate appears.

The reaction medium is then cooled to -20EC and 3.6 mL of CS₂ are added to it. The solution becomes orange-colored. It is agitated for 10 minutes at -20EC and then for 2 hours at

0EC. The reaction medium is again cooled to -20EC and 4 mL of diethyl chloromalonate are added. The solution is agitated for 10 minutes at -20EC, for 1 hour at 0EC and for 1 hour at ambient temperature.

The reaction medium is taken up in ether and the organic phase is washed with water, then with a saturated sodium chloride solution.

Thus, 2.6 g of dithiocarbamate with formula (B) are isolated by column chromatography. The yield is 23%.

Example 1.3: Synthesis of the dithiocarbamate having formula C

Ephedrine, 66 g, is mixed with 72 g of urea. The mixture is heated at 170EC for 30 minutes and then at 200EC for 2 hours. After cooling to ambient temperature, 200 mL of water are added. The white precipitate formed is filtered and washed with a 5% aqueous solution of hydrochloric acid, then recrystallized from ethanol. Thus, 28 g of 1,5-dimethyl-4-phenyl-2-imidazolidone are obtained with a yield of 37%.

Fifty % sodium hydride, 2.6 g, is washed with pentane and then a mixture of THF/DMSO (200 mL THF/200 mL DMSO) is added. Then 9.5 g of 1,5-dimethyl-4-phenyl-2-imidazolidone previously obtained are added and the solution is agitated for one hour at ambient temperature. The reaction medium is then cooled to 0EC and 3 mL of CS₂ are added to it. The solution becomes orange. It is agitated at 0EC for 2 hours. The reaction medium is taken up in 100 mL of water and extracted with dichloromethane.

The aqueous phase is recovered and then 100 mL of ethanol are added, followed by 4 mL of diethyl chloromalonate. Agitation is maintained for 2 hours and the reaction medium is taken up in ethyl acetate. The organic phase thus obtained is washed with water and then with a saturated solution of sodium chloride before being concentrated under vacuum.

Thus, 4.5 g of the dithiocarbamate having formula (C) are isolated by column

chromatography. The yield is 42%.

Example 1.4: Synthesis of the dithiocarbamate having formula (D)

Fifty % sodium hydride, 2.6 g, is washed with pentane and then a mixture of THF/DMSO (50 mL THF/50 mL DMSO) is added. Then, 5.5 mL of indoline are added to the mixture and the solution is agitated for 1 hour at ambient temperature.

It is then cooled to 0°C and 3.6 mL of CS₂ are added. The solution becomes orange. It is agitated for 2 hours at 0°C. The reaction medium is taken up in 100 mL of water and washed with dichloromethane.

The aqueous phase is recovered and 100 mL of ethanol and 6.4 mL of diethyl chloromalonate are added. The solution is agitated for 2 hours, then taken up in ether. The organic phase thus obtained is washed with water, then with a saturated solution of sodium chloride before being concentrated.

Thus, 11 g of the dithiocarbamate having formula (D) are isolated by column chromatography in the form of yellow crystals. The yield is 79%.

Example 1.5: Synthesis of the dithiocarbamate having formula (E)

5-Methyl-2-pyrrolidone, 1 g, is added to 20 mL of a 1/1 mixture of THF/DMSO. Then, 0.56 g of potassium hydroxide is added, followed by 1 mL of water and 0.6 mL of CS₂. The reaction medium is agitated for 1 hour; the solution becomes red-black.

It is cooled to 0°C and 1 mL of diethyl chloromalonate is added. The agitation is maintained for 30 minutes at 0°C and then for 2 hours at ambient temperature. The reaction medium is taken up in water and extracted with ethyl acetate. The organic phase is recovered and washed with water, then with a concentrated solution of sodium chloride before being concentrated in vacuum.

Thus, 0.86 g of the dithiocarbamate having formula (E) is isolated by column chromatography, in the form of a yellow oil. The yield is 26%.

Example 1.6: Synthesis of the dithiocarbamate having formula (F)

Fifty % NaH, 1.76 g (30 mmole) is washed with pentane and then 50 mL of THF and 50 mL of DMSO are added. This solution is cooled to 0°C and then 3.8 g of imidazolidinone (30 mmole) are added. The cold bath is removed.

After 1 h 30 min, a white precipitate is formed. The mixture is cooled to 0°C and then CS₂. The solution becomes red-colored and the agitation is continued until the solution becomes clear (3 hours).

The solution is then hydrolyzed with water and extracted with dichloromethane. 200 mL of acetone are added to the aqueous phase followed by 4.2 g of iodine.

After 2 hours of agitation at ambient temperature, the solution obtained is yellow; it is concentrated under vacuum before being diluted with a saturated solution of NaCl and extracted with ether.

The purification of the crude reaction mixture by column chromatography (heptane/ethyl acetate in a ratio of 9/1) permits isolation 4.2 g of dimer. The yield is 67%.

The dimer, 2 g (5.2 mmole), is dissolved in 10 mL of 1,2-dichloroethane. Then, 1.12 g (6.8 mmole) of AIBN is added and the solution is heated under reflux under argon for 6 hours. The solvent is then evaporated and the crude reaction mixture is purified by column chromatography (dichloromethane/heptane in a ratio of 9/1 and then 7/3). Thus, 2.34 g of the dithiocarbamate having formula (F) are obtained, corresponding to a yield of 33%.

Example 1.7: Synthesis of the dithiocarbamate having formula (G)

In a flask, 6.8 g of phenylglycinol (50 mmole) are dissolved in 50 mL of a 0.2 M solution of EtONa in ethanol (prepared by addition of 10 mmole of NaH to 50 mL of ethanol). Then, 6 mL of diethyl carbonate (50 mmole) are added to this solution. The solution is

agitated for 24 hours, the solvent is then evaporated. The residue is diluted in a saturated aqueous solution of NaCl and extracted with ethyl acetate.

After drying and evaporation, the crude reaction mixture is purified by column chromatography (dichloromethane/ethyl acetate in a ratio of 95/5). Thus, 4.6 g of oxazolidinone are obtained, that is, with a yield of 56%.

Fifty % NaH, 0.53 g (11 mmole), is washed with pentane and then 20 mL of THF and 20 mL of DMSO are added. Then, 1.6 g of oxazolidinone (10 mmole) are added. After 30 minutes of reaction, 200 mL of ether are added causing the formation of two phases. The upper phase is eliminated and the residue is taken up in acetone and then precipitated by addition of ether. The upper phase is eliminated again.

Acetone, 100 mL, is added to the residue, followed by 1.12 mL (7 mmole) of diethyl chloromalonate. After 3 hours of agitation at ambient temperature, the yellow solution obtained is concentrated under vacuum. It is then diluted with a saturated NaCl solution and then extracted with ether.

The crude reaction mixture is purified by column chromatography (heptane/ethyl acetate in a ratio of 7/3); thus, 0.94 g of dithiocarbamate having the formula (G) is isolated. The yield is 33%.

Example 1.8: Synthesis of the dithiocarbamate of formula (H)

In a flask, 15.5 g of serine methyl ester hydrochloride (100 mmole) are dissolved in 140 mL of water. KHCO_3 , 10.5 g (105 mmole) is added. After 10 minutes, 14.6 g of K_2CO_3 are added. The solution is cooled to 0°C and then 70 mL of phosgene (133 mmole of a 1.9 M solution in toluene) are added slowly for 20 minutes. The solution is agitated overnight at ambient temperature. Two phases are obtained which are separated; the aqueous phase is evaporated and the residue is taken up in ethyl acetate. The organic phase is concentrated to

give 14.3 g of intermediate oxazolidinone, that is, a yield of 99% is achieved.

Oxazolidinone, 1.45 g (10 mmole), is placed into solution in 20 mL of DMF, and then 1.2 mL (20 mmole) of CS₂ are added. The solution is cooled to 0°C and then 0.48 g (10 mmole) of NaH is added. The solution is agitated for 30 minutes at 0°C, and then for 30 minutes at ambient temperature. It is again cooled to 0°C and then 0.8 mL (5 mmole) of diethyl chloromalonate is added. After 30 minutes of agitation at 0°C, and then for 30 minutes at ambient temperature, the solution is diluted with ethyl acetate. It is then washed with water and with brine. The organic phase is concentrated under vacuum. The crude reaction mixture is purified by column chromatography (heptane/ethyl acetate in a ratio of 7/3); thus, 1.2 g of the dithiocarbamate having formula (H) is isolated. The yield is 64%.

Example 1.9: Synthesis of the dithiocarbamate of formula (I)

Cyclohexylamine, 4.6 mL (40 mmole), in solution in 40 mL of ethyl ether is introduced into a flask and 5.5 mL of triethylamine (40 mmole) and 3.5 mL (45 mmole) of methyl chloroformate are added. After 3 hours of reaction, the solution is hydrolyzed by the addition of water. The organic phase is washed with a 1 N HCl solution, with saturated NaHCO₃ and then with brine. The organic phase is dried over magnesium sulfate and concentrated under vacuum to give 5.9 g (94%) of the carbamate intermediate.

This carbamate intermediate, 1.57 g (10 mmole), is dissolved in 20 mL of DMF and then 1.2 mL (20 mmole) of CS₂ are added. The solution is cooled to 0°C and 0.48 g (10 mmole) of 50% NaH are added. After one hour at 0°C, the solution containing sodium salt is added to a solution of 1.24 mL (9.5 mmole) of ethyl 2-bromopropionate in 20 mL of DMF at 0°C.

After two hours of agitation at ambient temperature, a yellow solution is obtained, which is diluted by the addition of ethyl ether and hydrolyzed by the addition of water. The organic phase is washed with water and then with brine before being dried and concentrated under vacuum.

The crude reaction mixture is purified by column chromatography (heptane/ethyl acetate in a ratio of 9/1): 1.6 g of the dithiocarbamate having formula (I) are isolated. The yield is 50%.

Example 1.10: Synthesis of the dithiocarbamate of formula (J)

The intermediate carbamate, 0.58 g (3 mmole), (prepared from o-toluidine and (Boc)₂O (ditertbutyldicarbonate)) is dissolved in 10 mL of DMF and then 0.35 mL (6 mmole) of CS₂ are added. The solution is cooled to 0EC and 0.144 g (3 mmole) of 50% NaH is added. After one hour at 0EC, the solution containing the sodium salt is added slowly to a solution of 0.39 mL (3 mmole) of ethyl-2-bromopropionate in 10 mL of DMF at 0EC.

After 2 hours of agitation at ambient temperature, the yellow solution obtained is diluted by the addition of ethyl ether and hydrolyzed by the addition of water. The organic phase is washed with water and then with brine before being dried and concentrated under vacuum.

The crude reaction mixture is purified by column [chromatography] (heptane/ethyl acetate in a ratio of 9/1): 0.68 g of the dithiocarbamate having formula (J) is isolated. The yield is 61%.

Example 1.11: Synthesis of the dithiocarbamate of formula (K)

In a flask placed under argon, 1.3 equivalents of NaH (1.24 g; 26 mmole) are suspended in 10 mL of THF. At 0EC, 1 equivalent of diphenylamine (3.38 g; 20 mmole) in a solution in a mixture of 18 mL of DMSO and 9 mL of THF is added. The color changes to light green.

After agitation for one hour, 2.36 equivalents of CS₂ (2.84 mL; 47.2 mmole) are added; the solution becomes orange-yellow. After agitation for 30 minutes, the solution is cooled to -20EC and 1 equivalent of chlorinating agent (3.20 mL; 20 mmole) is added. The solution is agitated for two hours at ambient temperature. It is then hydrolyzed, and extracted with ethyl ether, then dried over magnesium sulfate and concentrated under vacuum.

The product is isolated. It is in the form of a beige solid (melting point 65EC). The yield is 85% without purification.

Example 1.12: Synthesis of the dithiocarbamate of formula (L)

In a flask, under argon, 1.3 equivalents of NaH (1.24 g; 26 mmole) are suspended in 10 mL of THF. Then 1 equivalent of methylphenylamine (2.16 mL; 20 mmole) in solution in a mixture of 20 mL of DMSO and 10 mL of THF are added dropwise at ambient temperature. The mixture is heated under THF reflux for 10 minutes. The color changes to yellow-green.

After one hour of agitation, 2.36 equivalents of CS₂ (2.84 mL; 47.2 mmole) are added at 0EC. The solution then becomes brown-red. After agitation for 30 minutes, the solution is cooled to -15EC and 1 equivalent of chlorinating agent (3.20 mL; 20 mmole) is added. The solution becomes brown-yellow. It is agitated for two hours at ambient temperature. It is then hydrolyzed and extracted with ethyl ether, then dried over magnesium sulfate and concentrated under vacuum.

After purification by column chromatography (heptane/ethyl acetate 9/1), 4.42 g of the product are isolated. It is in the form of a yellow oil. The yield is 70%.

2. PREPARATION OF HOMOPOLYMERS HAVING FORMULA (IIA) OR (IIB)

These examples demonstrate that the radical polymerization is controlled with the utilization of precursors having general formula (III). The nature of the control of reaction appears through the values of the polymolecularity indices $I_p = M_w/M_n$, being less than 1.5, and by values of the number-average molecular weight M_n being close to the theoretical values and expressed by the following formula:

$$M_n = \frac{M_m \times}{M_p 100} \text{ mmole}$$

with: Mn: moles of monomer

Mp: moles of precursor having formula (III)

x: conversion of the monomer (%)

mmole: molecular weight of the monomer (g/mole)

Example 2.1: Styrene homopolymer

The following are introduced into a 10 mL flask:

- 1 mmole of dithiocarbamate having formula (A) (0.35 g), and
- 40 mmole of styrene (4.16 g).

The temperature is brought to 95°C and 0.03 mmole of lauroyl peroxide (12.8 mg) are added. The polymerization takes 12 hours during which 0.02 mmole of lauroyl peroxide is added every two hours.

The polymer is recovered by evaporation of traces of residual monomer and is analyzed by GPC in a THF medium and in polystyrene equivalents.

The GPC analysis of the homopolymer obtained above permits measurement of its number-average molecular weight M_n . It also permits measurement of its weight-average molecular weight (M_w) and thus the polydispersity index I_p , corresponding to the ratio of M_w over M_n .

The results are the following:

- rate of conversion: 43%,
- average molecular weight $M_n = 3500$,
- polydispersity index $I_p = 1.1$.

Example 2.2: Methyl acrylate homopolymer

The following are introduced into a flask:

- 1 mmole of dithiocarbamate having formula (A) (0.35 g), and

- 40 mmole of methyl acrylate (3.44 g).

The temperature is brought to 80EC and 0.03 mmole of lauroyl peroxide are added (12.8 mg). The polymerization takes 6 hours during which 0.02 mmole of lauroyl peroxide is added every two hours.

The polymer is recovered by evaporation of the traces of residual monomer under vacuum and is analyzed by GPC in a THF medium in equivalents of polystyrene:

- rate of conversion: 77%
- average molecular weight $M_n = 3000$,
- polydispersity index $I_p = 1.1$.

Example 2.3: Styrene homopolymer/polymerization kinetics

A stock solution is prepared by mixing:

- 5.504 g of styrene,
- 0.231 g of dithiocarbamate having formula (A), and
- 11.4 mg of azo-bis-isobutyronitrile (AIBN).

Aliquots of approximately 0.9 g of this solution are distributed into test tubes and brought to 70EC. The polymerization in the different test tubes is stopped at different times by cooling and introduction of 4 mL of toluene containing 25 mg of hydroquinone.

For each tube, the polymer is recovered by evaporation of the toluene and of the residual monomer; it is analyzed by GPC in a THF medium. The weights are given in polystyrene equivalents. The results obtained are summarized in Table 1.

Table 1

time (min)	conversion (%)	Mn	Ip
63	6.6	770	(*)
126	14.4	1260	(*)
240	27.4	1700	1.2
359	37.2	2200	1.2
1443	80.0	4400	1.2

(*) A part of the distribution of the weights is during calibration; therefore, the calculation of the polydispersity index is not possible for these samples.

Example 2.4: Homopolymer of ethyl acrylate/polymerization kinetics

A stock solution is prepared by mixing:

- 5.533 g of ethyl acrylate,
- 0.241 g of dithiocarbamate having formula (A), and
- 11.3 mg of azo-bis-isobutyronitrile (AIBN).

Aliquots of approximately 10 g of this solution are distributed into test tubes and brought to 70°C. The polymerization in the tubes is stopped at different times by cooling and introduction of 4 mL of toluene containing 25 mg of hydroquinone.

For each tube, the polymer is recovered by evaporation of the toluene and of the residual monomer; it is analyzed by GPC in a THF medium. The weights are given in polystyrene equivalents. The results obtained are summarized in Table 2.

Table 2

time (min)	conversion (%)	Mn	Ip
31	1.9	323	(*)
49	15.6	2100	1.7
101	50.6	4300	1.6
150	63.5	5300	1.5
211	77.2	5900	1.6

(*) A part of the distribution of the weights is during calibration; therefore, the calculation of the polydispersity index is not possible for this sample.

Example 2.5: Styrene homopolymer

The following are introduced into a flask:

- 2.23 g of styrene,
- 84.5 mg of dithiocarbamate having formula (B), and
- 4.2 mg of lauroyl peroxide.

The temperature is brought to 110EC. The reaction takes 24 hours during which several additions of lauroyl peroxide are made:

- 4.7 mg after 2 hours,
- 4.1 mg after 4 hours.

The polymer is recovered by evaporation of the traces of residual monomer under vacuum and analyzed by GPC in a THF medium and in polystyrene equivalents:

- rate of conversion: 98.1%
- average molecular weight Mn = 8500,
- polydispersity index Ip = 1.3.

Example 2.6: Ethyl acrylate homopolymer

The following are introduced into a flask:

- 2.13 g of ethyl acrylate,
- 84.5 mg of dithiocarbamate having formula (B), and
- 4.5 mg of lauroyl peroxide.

The temperature is brought to 80EC. The reaction takes 24 hours during which several additions of lauroyl peroxide are made:

- 5.0 mg after 2 hours,
- 3.8 mg after 4 hours.

The polymer is recovered by evaporation of the traces of residual monomer under vacuum and analyzed by GPC in a THF medium and in polystyrene equivalents:

- rate of conversion: 97.5%,
- average molecular weight $M_n = 10,700$,
- polydispersity index $I_p = 1.2$.

Example 2.7: Vinyl acetate homopolymer

The following are introduced into a flask:

- 1.82 g of vinyl acetate,
- 85.1 mg of dithiocarbamate having formula (B), and
- 8.8 mg of lauroyl peroxide.

The temperature is brought to 80EC. The reaction takes 24 hours during which several additions of lauroyl peroxide are made:

- 8.1 mg after 2 hours,
- 8.0 mg after 4 hours.

The polymer is recovered by evaporation of traces of residual monomer under vacuum and analyzed by GPC in a THF medium and in polystyrene equivalents:

- rate of conversion: 59.2%,
- average molecular weight $M_n = 4600$,
- polydispersity index $I_p = 2.0$.

Example 2.8: Styrene homopolymer

The following are introduced into a flask:

- 2.24 g of styrene,
- 0.113 g of dithiocarbamate having formula (C), and
- 4.5 mg of lauroyl peroxide.

The temperature is brought to 110EC. The reaction takes 24 hours during which several additions of lauroyl peroxide are made:

- 4.7 mg after 2 hours,
- 3.6 mg after 4 hours.

The polymer is recovered by evaporation of traces of residual monomer under vacuum and analyzed by GPC in a THF medium in polystyrene equivalents:

- rate of conversion: 98.0%,
- average molecular weight $M_n = 7600$,
- polydispersity index $I_p = 1.6$.

Example 2.9: Ethyl acrylate homopolymer

The following are introduced into a flask:

- 2.13 g of ethyl acrylate,
- 0.115 g of dithiocarbamate having formula (C), and
- 4.3 mg of lauroyl peroxide.

The temperature is brought to 80EC. The reaction takes 24 hours during which several additions of lauroyl peroxide are made:

- 4.6 mg after 2 hours,
- 4.9 mg after 4 hours.

The polymer is recovered by evaporation of traces of residual monomer under vacuum and is analyzed by GPC in a THF medium in polystyrene equivalents:

- rate of conversion: 95.2%,
- average molecular weight $M_n = 8600$,
- polydispersity index $I_p = 1.4$.

Example 2.10: Vinyl acetate homopolymer

The following are introduced into a flask:

- 1.84 g of vinyl acetate,
- 0.112 g of dithiocarbamate having formula (C), and
- 8.3 mg of lauroyl peroxide.

The temperature is brought to 80EC. The reaction takes 24 hours during which several additions of lauroyl peroxide are made:

- 8.8 mg after 2 hours,
- 8.0 mg after 4 hours.

The polymer is recovered by evaporation of traces of residual monomer under vacuum and is analyzed by GPC in a THF medium in polystyrene equivalents:

- rate of conversion: 33%,
- average molecular weight $M_n = 2500$,
- polydispersity index $I_p = 1.4$.

Example 2.11: Styrene homopolymer

The following are introduced into the flask:

- 2.23 g of styrene,
- 95.1 mg of dithiocarbamate having formula (D), and

- 4.1 mg of lauroyl peroxide.

The temperature is brought to 110EC. The reaction takes 24 hours, during which several additions of lauroyl peroxide are made:

- 4.2 mg after 2 hours,
- 3.9 mg after 4 hours.

The polymer is recovered by evaporation of traces of residual monomer under vacuum and is analyzed by GPC in a THF medium in polystyrene equivalents:

- rate of conversion: 97.6%.
- average molecular weight $M_n = 6800$,
- polydispersity index $I_p = 2.0$.

Example 2.12: Ethyl acrylate homopolymer

The following are introduced into a flask:

- 2.15 g of ethyl acrylate,
- 98.7 mg of dithiocarbamate having formula (D), and
- 4.1 mg of lauroyl peroxide.

The temperature is brought to 80EC. The reaction takes 24 hours, during which several additions of lauroyl peroxide are made:

- 4.5 mg after 2 hours,
- 4.1 mg after 4 hours.

The polymer is recovered by evaporation of traces of residual monomer under vacuum and analyzed by GPC in a THF medium in polystyrene equivalents:

- rate of conversion: 91.8%.
- average molecular weight $M_n = 7900$,
- polydispersity index $I_p = 1.6$.

WO 99/35177

PCT/FR98/02867

Example 2.13: Styrene homopolymer

The following are introduced into a flask:

- 2.23 g of styrene,
- 87 mg of dithiocarbamate having formula (E), and
- 4.0 mg of lauroyl peroxide.

The temperature is brought to 110EC. The reaction takes 24 hours, during which several additions of lauroyl peroxide are made:

- 4.6 mg after 2 hours,
- 4.6 mg after 4 hours.

The polymer is recovered by evaporation of traces of residual monomer under vacuum and analyzed by GPC in a THF medium and in polystyrene equivalents:

- rate of conversion: 97.1%.
- average molecular weight $M_n = 8300$,
- polydispersity index $I_p = 1.4$.

Example 2.14: Ethyl acrylate homopolymer

The following are introduced into a flask:

- 2.13 g of ethyl acrylate,
- 88.5 mg of dithiocarbamate having formula (E), and
- 4.0 mg of lauroyl peroxide.

The temperature is brought to 80EC. The reaction takes 24 hours, during which several additions of lauroyl peroxide are made:

- 4.5 mg after 2 hours,
- 4.5 mg after 4 hours.

The polymer is recovered by evaporation of traces of residual monomer under vacuum and analyzed by GPC in a THF medium and in polystyrene equivalents:

- rate of conversion: 94.4%,
- average molecular weight $M_n = 9700$,
- polydispersity index $I_p = 1.2$.

Example 2.15: Vinyl acetate homopolymer

The following are introduced into a flask:

- 1.83 g of vinyl acetate,
- 97.4 mg of dithiocarbamate having formula (E), and
- 8.1 mg of lauroyl peroxide.

The temperature is brought to 80EC. The reaction takes 24 hours during which several additions of lauroyl peroxide are made:

- 8.5 mg after 2 hours,
- 8.3 mg after 4 hours.

The polymer is recovered by evaporation of traces of residual monomer under vacuum and is analyzed by GPC in a THF medium in polystyrene equivalents:

- rate of conversion: 23.4%,
- average molecular weight $M_n = 2100$,
- polydispersity index $I_p = 1.35$.

Example 2.16: Vinyl acetate homopolymer

The following are introduced into a glass tube:

- 0.015 mmole of AIBN (2.4 mg),
- 10 mmole of ethyl acrylate (1 g), and
- 0.13 mmole of dithiocarbamate having formula (F) (33.8 mg).

The tube is closed with a screw stopper and is then immersed into an oil bath preheated to 80EC. The polymerization takes 24 hours.

The polymer is recovered by evaporation of traces of residual monomer and is analyzed by GPC in a THF medium in polystyrene equivalents. The results obtained are the following:

- rate of conversion: 61%,
- number-average molecular weight $M_n = 5600$,
- polydispersity index $I_p = 1.4$.

Example 2.17: Styrene homopolymer

The following are introduced into a glass tube:

- 0.014 mmole of AIBN (2.3 mg),
- 10 mmole of styrene (1.03 g), and
- 0.12 mmole of dithiocarbamate having formula (F) (32 mg).

The tube is closed with a screw stopper and is then immersed in an oil bath preheated to 115°C. The polymerization takes 24 hours.

The polymer is recovered by evaporation of traces of residual monomer and is analyzed by GPC in a THF medium and in polystyrene equivalents. The results obtained are the following:

- rate of conversion: 95%,
- number-average molecular weight $M_n = 7200$,
- polydispersity index $I_p = 1.19$.

Example 2.18: Methyl methacrylate homopolymer

The following are introduced into a glass tube:

- 0.012 mmole of AIBN (2 mg),
- 10 mmole of ethyl acrylate (1 g),
- 0.12 mmole of dithiocarbamate having formula (F) (31.7 mg), and
- 1 g of methylethyl ketone.

The tube is closed with a screw stopper and is then immersed in an oil bath preheated to 80EC. The polymerization takes 24 hours.

The polymer is recovered by evaporation of traces of residual monomer and is analyzed by GPC in a THF medium and in polystyrene equivalents. The results obtained are the following:

- rate of conversion: 96%,
- number-average molecular weight $M_n = 13,900$,
- polydispersity index $I_p = 1.64$.

Example 2.19: Vinyl acetate homopolymer

The following are introduced into a glass tube:

- 0.026 mmole of AIBN (2 mg),
- 10 mmole of vinyl acetate (0.86 g), and
- 0.12 mmole of dithiocarbamate having formula (G) (48 mg).

The tube is closed with a screw stopper and is then immersed into an oil bath preheated to 80EC. The polymerization takes 24 hours.

The polymer is recovered by evaporation of traces of residual monomer and is analyzed by GPC in a THF medium in polystyrene equivalents. The results obtained are the following:

- rate of conversion: 21%,
- number-average molecular weight $M_n = 1140$,
- polydispersity index $I_p = 2.32$.

Example 2.20: Ethyl acrylate homopolymer

The following are introduced into a glass tube:

- 0.013 mmole of AIBN (2.1 mg),
- 10 mmole of ethyl acrylate (1 g), and
- 0.12 mmole of dithiocarbamate having formula (G) (48 mg).

The tube is closed with a screw stopper and is then immersed into an oil bath preheated to 80EC. The polymerization takes 24 hours.

The polymer is recovered by evaporation of traces of residual monomer and is analyzed by GPC in a THF medium in polystyrene equivalents. The results obtained are the following:

- rate of conversion: 62%,
- number-average molecular weight $M_n = 7500$,
- polydispersity index $I_p = 1.39$.

Example 2.21: Styrene homopolymer

The following are introduced into a glass tube:

- 0.013 mmole of AIBN (2.1 mg),
- 10 mmole of styrene (1.04 g), and
- 0.12 mmole of dithiocarbamate having formula (G) (48 mg).

The tube is closed with a screw stopper and is then immersed into an oil bath preheated to 115EC. The polymerization takes 24 hours.

The polymer is recovered by evaporation of traces of residual monomer and is analyzed by GPC in a THF medium in polystyrene equivalents. The results obtained are the following:

- rate of conversion: 95%,
- number-average molecular weight $M_n = 5300$,
- polydispersity index $I_p = 1.28$.

Example 2.22: Vinyl acetate homopolymer

The following are introduced into a glass tube:

- 0.026 mmole of AIBN (4.2 mg),
- 10 mmole of vinyl acetate (0.86 g), and
- 0.13 mmole of dithiocarbamate having formula (H) (48 mg).

The tube is closed with a screw stopper and is then immersed into an oil bath preheated to 80°C. The polymerization takes 24 hours.

The polymer is recovered by evaporation of traces of residual monomer and is analyzed by GPC in a THF medium in polystyrene equivalents. The results obtained are the following:

- rate of conversion: 60%,
- number-average molecular weight $M_n = 4700$,
- polydispersity index $I_p = 1.91$.

Example 2.23: Ethyl acrylate homopolymer

The following are introduced into a glass tube:

- 0.013 mmole of AIBN (2.1 mg),
- 10 mmole of ethyl acrylate (1 g), and
- 0.13 mmole of dithiocarbamate having formula (H) (48 mg).

The tube is closed with a screw stopper and is then immersed into an oil bath preheated to 80°C. The polymerization takes 24 hours.

The polymer is recovered by evaporation of traces of residual monomer and is analyzed by GPC in a THF medium in polystyrene equivalents. The results obtained are the following:

- rate of conversion: 72%,
- number-average molecular weight $M_n = 6000$,
- polydispersity index $I_p = 1.48$.

Example 2.24: Styrene homopolymer

The following are introduced into a glass tube:

- 0.013 mmole of AIBN (2.1 mg),
- 10 mmole of styrene (1.04 g), and
- 0.12 mmole of dithiocarbamate having formula (H) (48 mg).

The tube is closed with a screw stopper and is then immersed into an oil bath preheated to 110EC. The polymerization takes 24 hours.

The polymer is recovered by evaporation of traces of residual monomer and is analyzed by GPC in a THF medium in polystyrene equivalents. The results obtained are the following:

- rate of conversion: 87%,
- number-average molecular weight $M_n = 8200$,
- polydispersity index $I_p = 1.23$.

Example 2.25: Vinyl acetate homopolymer

The following are introduced into a glass tube:

- 0.003 mmole of AIBN (0.6 mg),
- 10 mmole of vinyl acetate (1 g), and
- 0.14 mmole of dithiocarbamate having formula (I) (48 mg).

The tube is connected to a vacuum ramp, immersed into liquid nitrogen and then three cycles of "freezing/vacuum/return to ambient" are performed on the contents of the tube in order to degas it. This is then sealed under vacuum. After return to ambient temperature, it is immersed into an oil bath preheated to 80EC. The polymerization takes 28 hours.

The polymer is recovered by opening the tube and then evaporation of traces of residual monomer. It is analyzed by GPC in THF medium and in polystyrene equivalents. The results are the following:

- rate of conversion: 6.6%,
- number-average molecular weight $M_n = 890$,

- polydispersity index $I_p = 1.24$.

Example 2.26: Ethyl acrylate homopolymer

The following are introduced into a glass tube:

- 0.003 mmole of AIBN (0.6 mg),
- 10 mmole of ethyl acrylate (1 g), and
- 0.13 mmole of dithiocarbamate having formula (I) (42 mg).

After filling, the tube is degassed and sealed under vacuum analogously to Example 2.25. The polymerization takes 64 hours at 80EC.

The polymer is recovered by evaporation of traces of residual monomer and is analyzed by GPC in a THF medium and in polystyrene equivalents. The results are the following:

- rate of conversion: 69%,
- number-average molecular weight $M_n = 9500$
- polydispersity index $I_p = 1.2$

Example 2.27: Styrene homopolymer

The following are introduced into a glass tube:

- 9.6 mmole of styrene (1 g), and
- 0.12 mmole of dithiocarbamate having formula (I) (40.2 mg).

After filling, the tube is degassed and sealed under vacuum analogously to Example 2.25. The polymerization takes 72 hours at 110EC.

The polymer is recovered by evaporation of traces of residual monomer and is analyzed

by GPC in a THF medium and in polystyrene equivalents. The results are the following:

- rate of conversion: 70%,
- number-average molecular weight $M_n = 6200$
- polydispersity index $I_p = 1.14$.

Example 2.28: Vinyl acetate homopolymer

The following are introduced into a glass tube:

- 0.003 mmole of AIBN (0.6 mg),
- 10 mmole of vinyl acetate (1 g), and
- 0.15 mmole of dithiocarbamate having formula (J) (56 mg).

After filling, the tube is degassed and sealed under vacuum analogously to Example 2.25. The polymerization takes 27 hours at 80EC.

The polymer is recovered by evaporation of traces of residual monomer and is analyzed by GPC in a THF medium and in polystyrene equivalents. The results are the following:

- rate of conversion: 25.7%,
- number-average molecular weight $M_n = 2200$
- polydispersity index $I_p = 1.66$.

Example 2.29: Ethyl acrylate homopolymer

The following are introduced into a glass tube:

- 0.003 mmole of AIBN (0.6 mg),
- 10 mmole of ethyl acrylate (1 g), and
- 0.13 mmole of dithiocarbamate having formula (J) (48 mg).

After filling, the tube is degassed and sealed under vacuum analogously to Example 10. The polymerization takes 64 hours at 80EC.

The polymer is recovered by evaporation of traces of residual monomer and is analyzed by GPC in a THF medium and in polystyrene equivalents. The results are the following:

- rate of conversion: 76%,
- number-average molecular weight $M_n = 6700$
- polydispersity index $I_p = 1.2$.

Example 2.30: Vinyl acetate homopolymer

The following are introduced into a glass tube:

- 0.016 mmole of AIBN (2.7 mg),
- 50 mmole of vinyl acetate (4.3 g), and
- 0.62 mmole of dithiocarbamate having formula (K) (251 mg).

After filling, the tube is degassed and sealed under vacuum analogously to Example 2.25. The polymerization takes 41 hours at 80EC.

The polymer is recovered by evaporation of traces of residual monomer and is analyzed by GPC in a THF medium and in polystyrene equivalents. The results are the following:

- rate of conversion: 47.8%,
- number-average molecular weight $M_n = 5000$
- polydispersity index $I_p = 1.43$.

Example 2.31: Ethyl acrylate homopolymer

The following are introduced into a glass tube:

- 0.003 mmole of AIBN (0.56 mg),
- 10 mmole of ethyl acrylate (1 g), and
- 0.12 mmole of dithiocarbamate having formula (K) (50 mg).

After filling, the tube is degassed and sealed under vacuum analogously to Example 2.25. The polymerization takes 21 hours at 80EC.

The polymer is recovered by evaporation of traces of residual monomer and is analyzed by GPC in a THF medium and in polystyrene equivalents. The results are the following:

- rate of conversion: 67%,
- number-average molecular weight $M_n = 5900$
- polydispersity index $I_p = 1.22$.

Example 2.32: Styrene homopolymer

The following are introduced in a flask:

- 0.026 mmole of lauroyl peroxide (4.3 mg),
- 21.3 mmole of styrene (2.22 g), and
- 0.27 mmole of dithiocarbamate having formula (K) (108 mg).

A condenser is placed on top of the flask under a current of nitrogen and the flask is immersed into an oil bath, preheated to 115EC. Two new additions of lauroyl peroxide are made at the end of 2 and 4 hours of reaction (0.026 mmole each time). The reaction is stopped after 24 hours.

The polymer is recovered by evaporation of traces of residual monomer and is analyzed by GPC in a THF medium and in polystyrene equivalents. The results are the following:

- rate of conversion: 98%,
- number-average molecular weight $M_n = 6700$
- polydispersity index $I_p = 1.7$.

Example 2.33: Vinyl acetate homopolymer

The following are introduced into a glass tube:

- 0.004 mmole of AIBN (0.6 mg),
- 11,6 mmole of vinyl acetate (1 g), and
- 0.146 mmole of dithiocarbamate having formula (K) (49.8 mg).

After filling, the tube is degassed and sealed under vacuum analogously to Example 2.25. The polymerization takes 100 hours at 60EC.

The polymer is recovered by evaporation of traces of residual monomer and is analyzed by GPC in a THF medium and in polystyrene equivalents. The results are the following:

- rate of conversion: 71.4%,
- number-average molecular weight $M_n = 5400$

- polydispersity index $I_p = 1.29$.

3. SYNTHESIS OF BLOCK COPOLYMERS HAVING FORMULA (IA)

Example 3.1: Block copolymer p(AEt-b-St)

A stock solution is prepared from:

- 4.01 g of ethyl acrylate,
- 0.176 g of dithiocarbamate having formula (A), and
- 8.8 mg of AIBN.

Then 1.06 g of this solution is introduced into a flask, the temperature is brought to 70EC. The polymerization takes 24 hours after which the traces of residual monomer are eliminated by evaporation.

A small fraction of the polymer obtained is taken and analyzed by GPC in a THF medium and in polystyrene equivalents:

- rate of conversion: 81.5%,
- average molecular weight $M_n = 7300$,
- polydispersity index $I_p = 1.4$.

The following are introduced into the flask:

- 2.08 g of styrene, and
- 4.4 mg of AIBN.

The temperature is brought to 70EC. The polymerization takes 40 hours.

The traces of residual monomer are eliminated by evaporation and the copolymer is analyzed by GPC in a THF medium and in polystyrene equivalents:

- rate of conversion: 93.8%,
- average molecular weight $M_n = 20,100$,
- polydispersity index $I_p = 1.2$.

WO 99/35177

PCT/FR98/02867

Example 3.2: Block copolymer p(AEt-b-AVM)

The stock solution prepared in Example 3.1, 1.38 g, is introduced into a flask. The temperature is brought to 70EC. The polymerization takes 24 hours at the end of which the traces of residual monomer are eliminated by evaporation.

A small fraction of the polymer obtained is taken and analyzed by GPC in THF medium and in polystyrene equivalents:

- rate of conversion: 72.4%,
- average molecular weight $M_n = 5100$,
- polydispersity index $I_p = 1.4$.

The following are introduced into a flask:

- 1.72 g of vinyl acetate and
- 4.2 mg of AIBN.

The temperature is brought to 70EC. The polymerization takes 40 hours.

The traces of residual monomer are eliminated by evaporation and the copolymer is analyzed by GPC in a THF medium and in polystyrene equivalents:

- rate of conversion: 15.6%,
- average molecular weight $M_n = 7200$,
- polydispersity index $I_p = 1.5$.

Example 3.3: Block copolymer p(St-b-AEt)

A stock solution is prepared starting from:

- 4.01 g of styrene,
- 0.168 g of dithiocarbamate having formula (A), and
- 8.3 mg of AIBN.

Then 1.00 g of this solution is taken and introduced into a flask. The temperature is brought to 70EC. The polymerization takes 24 hours at the end of which the traces of residual

monomer are eliminated by evaporation.

A small fraction of the polymer obtained is taken and analyzed by GPC in a THF medium and in polystyrene equivalents:

- rate of conversion: 86.9%,
- average molecular weight $M_n = 4500$,
- polydispersity index $I_p = 1.3$.

The following are introduced into the flask:

- 1.92 g of ethyl acrylate, and
- 3.7 mg of AIBN.

The temperature is brought to 70EC. The polymerization takes 40 hours.

The traces of residual monomer are eliminated by evaporation and the copolymer is analyzed by GPC in a THF medium and in polystyrene equivalents:

- rate of conversion: 94.8%,
- average molecular weight $M_n = 14,100$,
- polydispersity index $I_p = 1.7$.

Example 3.4: Block copolymer p(AEt-b-St)

A stock solution is prepared from:

- 7.5 mL of ethyl acrylate,
- 3.9 mg of AIBN (2.4×10^{-5} mole).

Then, 1.08 mL of this solution is introduced into a glass tube. Then 50.5 mg (1.25×10^{-4} mole) of precursor having formula K are added. The content of the tube is degassed through three cycles of "freezing-vacuum-return to ambient", then sealed under vacuum. The tube is placed into an oil bath maintained at 80EC for 21 hours. At the end of the reaction, the tube is opened and the monomer residues are eliminated by evaporation under vacuum.

The characteristics of the polymer obtained are the following:

- rate of conversion: 67.4%,
- average molecular weight M_n : 5500
- polydispersity index I_p = 1.22.

The following are introduced into a glass tube:

- 0.75 g of styrene,
- 1 mL of toluene,
- 1.65 mg of AIBN,
- 0.5 g of ethyl polyacrylate obtained above.

After degassing identical to that described above, the tube is sealed under vacuum. After 72 hours at 110°C, the tube is opened and the residues of monomer are eliminated by evaporation under vacuum.

The characteristics of the copolymer obtained are the following:

- rate of conversion: 49.4%,
- average molecular weight M_n : 8500,
- polydispersity index I_p = 1.34.

Example 3.5 Block copolymer p(AEt-b-St)

A stock solution is prepared from:

- 5.4 mL of ethyl acrylate,
- 3 mg of AIBN (2.4×10^{-5} mole).

Then, 1.08 mL of this solution is introduced into a glass tube. Then 41.8 mg (1.1×10^{-4} mole) of the precursor having formula I are added. The content of the tube is degassed through three cycles of "freezing-vacuum-return to ambient" and then sealed under vacuum. The tube is then placed into an oil bath maintained at 80°C for 21 hours. At the end of the reaction, the tube is opened and the monomer residues are eliminated by evaporation under vacuum.

The characteristics of the polymer obtained are the following:

- rate of conversion: 69.7%,
- average molecular weight M_n : 7050,
- polydispersity index I_p = 1.2.

The following are introduced into a glass tube:

- 1 g of styrene,
- 1 mL of toluene,
- 2 mg of AIBN,
- 0.72 g of ethyl polyacrylate obtained above.

After a degassing identical to the above, the tube is sealed under vacuum. After 72 hours at 110°C, the tube is opened and the residues of the monomer are eliminated by evaporation under vacuum.

The characteristics of the copolymer obtained are the following:

- rate of conversion: 26.1%,
- average molecular weight M_n : 12,900,
- polydispersity index I_p = 1.29.

PATENT CLAIMS

1. Method for the preparation of block polymers having the general formula (IA) or (IB):

in which:

- R^1 represents:

- (i) an alkyl, acyl, aryl, alkene or alkyne group optionally substituted or
 - (ii) a carbon ring, saturated or not, optionally substituted, or an aromatic ring, or
 - a heterocycle (iii), saturated or not, optionally substituted or aromatic,
- these groups and rings (i), (ii) and (iii) being possibly substituted by substituted phenyl groups, substituted aromatic groups or alkoxycarbonyl or aryloxycarbonyl (-COOR), carboxyl (-COOH), acyloxy (-O₂CR), carbamoyl (-CONR₂), cyano (-CN), alkylcarbonyl, alkylarylcarbonyl, arylcarbonyl, arylalkylcarbonyl, phthalimido, maleimido, succinimido, amidino, guanidino, hydroxyl (-OH), amino (-NR₂), halogen, allyl, epoxy, alkoxy (-OR), S-alkyl, S-aryl, organosilyl groups, groups having a hydrophilic or ionic nature, such as the alkali salts of carboxylic acids, the alkali salts of sulfonic acid, polyalkylene oxide chains (POE, POP), and cationic substituents (quaternary ammonium salts),
- R representing an alkyl or aryl group,

- Z is a ring optionally substituted, comprising a nitrogen atom through which Z is bonded to the

C(=S)-S- group of formula (IA), while the other atoms of the said ring inducing a delocalizing or electron-attracting effect on the electron density of the nitrogen atom,

- R^2 and R^3 , identical or different, represent:

- (i) an alkyl, acyl, aryl, alkene or alkyne group, optionally substituted, or
- (ii) a carbon ring, saturated or not, optionally substituted, or an aromatic ring, or
- (iii) a heterocycle, saturated or not, optionally substituted,

these groups and rings (i), (ii) and (iii) can be substituted by:

A substituted phenyl groups or aromatic substituted groups,

A the groups: alkoxycarbonyl or aryloxycarbonyl (-COOR), carboxyl (-COOH), acyloxy (-O₂CR), carbamoyl (-CONR₂), cyano (-CN), alkylcarbonyl, alkylarylcarbonyl, arylcarbonyl, arylalkylcarbonyl, phthalimido, maleimido, succinimido, amidino, guanidino, hydroxyl (-OH), amino (-NR₂), halogen, allyl, epoxy, alkoxy (-OR), S-alkyl, S-aryl,

A groups having a hydrophilic or ionic nature, such as the alkali salts of carboxylic acids, the alkali salts of sulfonic acid, polyalkylene oxide chains (POE, POP), the cationic substituents (quaternary ammonium salts),

R representing an alkyl or aryl group,

and, for at least R^2 or R^3 , these groups and rings (i), (ii) and (iii) induce a delocalization or electron-attracting effect on the electron density of the nitrogen atom to which R^2 and R^3 are bonded,

- V, V', W and W', identical or different, represent: H, an alkyl group or halogen,

- X, X', Y and Y', identical or different, represent H, a halogen or a group chosen from R', OR', OCOR', NHCOH, OH, NH₂, NHR', N(R')₂, (R')₂N⁺O⁻, NHCOR', CO₂H, CO₂R', CN, CONH₂, CONHR' or CONR'₂, in which R' is chosen from the alkyl, aryl, aralkyl, alkaryl, alkene or organosilyl groups, optionally perfluorinated and optionally substituted by one or several carboxyl, epoxy, hydroxyl, alkoxy, amino, halogen or sulfonic acid groups,

- **a** and **b**, identical or different, have a value of 0 or 1,
- **m** and **n**, identical or different, are greater than or equal to 1, and when one or the other is greater than 1, the repeating units are identical or different,

method in which the following are brought into contact:

- an ethylenically unsaturated monomer having the formula: $\text{CYY}'(\text{=CW-CW}')_a\text{=CH}_2$,
- a precursor compound having general formula (IIA) or (IIB):

in which Z, X, X', V, V', R¹, R² and R³ have the same meaning, and b and n have the same value, as before,

- a radical polymerization initiator.

2. Method according to Claim 1, characterized by the fact that the ethylenically unsaturated monomer is chosen from: styrene or its derivatives, butadiene, chloroprene, (meth)acrylic esters and vinyl nitriles.

3. Method according to Claim 1 or 2, characterized by the fact that, in the compounds

having formula (IA) and (IIA), the ring Z is a ring based on carbon atoms.

4. Method according to any of the preceding Claims, characterized by the fact that the ring Z has at least one heteroatom other than the nitrogen, which bonds the ring Z to C(=S)S, this heteroatom being chosen from O, S, N and/or P.
5. Method according to any of the preceding Claims, characterized by the fact that in the compounds having formula (IA) and (IIA), the ring Z is an aromatic ring.
6. Method according to any of the preceding Claims, characterized by the fact that, in the compounds having formula (IA) and (IIA), the ring Z has at least one of the following functional groups: carbonyl (C=O), SO₂, POR", R" representing an alkyl, aryl, OR, SR, NR₂ group with R, being identical or different, representing an alkyl or aryl group.
7. Method according to any of the preceding Claims, characterized by the fact that, in the compounds having formula (IA) and (IIA), the ring Z is substituted by at least one of the following groups: alkyl, aryl, alkoxycarbonyl or aryloxycarbonyl (-COOR), carboxyl (-COOH), acyloxy (-O₂CR), carbamoyl (-CONR₂), cyano (-CN), alkylcarbonyl, alkylarylcarbonyl, arylcarbonyl, arylalkylcarbonyl, phthalimido, maleimido, succinimido, amidino, guanidino, hydroxyl (-OH), amino (-NR₂), halogen, allyl, epoxy, alkoxy (-OR), S-alkyl, S-aryl, groups having a hydrophilic or ionic nature, such as the alkali salts of carboxylic acids, or the alkali salts of sulfonic acid, polyalkylene oxide chains (POE, POP), cationic substituents (quaternary ammonium salts), R representing an alkyl or aryl group.
8. Method according to any of the preceding Claims, characterized by the fact that, in the compounds having formula (IA) and (IIA), the ring Z is substituted by at least one carbon ring or heterocycle, optionally aromatic and/or substituted.

9. Method according to the preceding Claim, characterized by the fact that, in the compounds having formula (IA) and (IIA), the ring Z and its cyclic substituents have two atoms in common.

10. Method according to any of the preceding Claims, characterized by the fact that the ring Z is chosen from one of the following rings:

11. Method according to Claim 1, characterized by the fact that, for the compounds having formula (IB) and (IIB), R^2 and/or R^3 have a π -attracting effect.

12. Method according to Claim 11, characterized by the fact that R^2 and/or R^3 represent a carbonyl group or a (hetero)aromatic group.
13. Method according to Claim 1, characterized by the fact that, for the compounds having formula (IB) and (IIB), R^2 and/or R^3 exercise a Σ -attracting effect.
14. Method according to Claim 1 or 13, characterized by the fact that R^2 and/or R^3 represent an alkyl group, substituted by electron-attracting groups.
15. Method according to any of the preceding Claims, characterized by the fact that R^1 is chosen from the groups:
phényl = phenyl

16. Method according to any of Claims 1 to 10 and 15 to 6 [sic], characterized by the fact that the precursor compound having general formula (IIA) is a polymer and that the said polymer is obtained by radical polymerization of an ethylenically unsaturated monomer having the formula: $CXX'(=CV-CV')_b=CH_2$ during which the said monomer is placed into contact with a radical polymerization initiator and a compound having general formula (IIIA) or (IVA):

p being between 2 and 10.

17. Method according to the preceding Claim, characterized by the fact that the compound having formula (IIIA) is chosen from compounds having the following formulas:

WO 99/35177

PCT/FR98/02867

18. Method according to any of Claims 1 and 11 to 16, characterized by the fact that the precursor compound having general formula (IIB) is a polymer, and by the fact that the said polymer is obtained by radical polymerization of an ethylenically unsaturated monomer having the formula $CXX'(=CV-CV')_b=CH_2$ during which the said monomer is put into contact with a radical polymerization initiator and a compound having general formula (IIIB), (IVB) or (VB):

p being between 2 and 10.

19. Method according to the previous Claim, characterized by the fact that the compound having formula (IIIB) is chosen from compounds having the following formulas:

20. Method of preparation of multiblock polymers, characterized by the fact that the procedure according to one of Claims 1 to 15 is repeated at least once, using:
- monomers which are different from the ones used in the previous step, and
 - instead of the precursor compound having formula (IIA) or (IIB), the block polymer obtained from the previous procedure is used.
21. Block polymer that can be obtained by the method according to any of the preceding Claims.
22. Block polymer according to the preceding Claim, characterized by the fact that it has a polydispersity index of at most 2.
23. Block polymer according to the preceding Claim, characterized by the fact that it has a polydispersity index of at most 1.5.
24. Block polymer according to any of Claims 21 to 23, characterized by the fact that it has at least two block polymers chosen from the following combinations:
- polystyrene/polymethacrylate
 - polystyrene/polyethacrylate
 - polystyrene/poly-tert-butyl acrylate

- polyethyl acrylate/polyvinyl acetate
- polybutyl acrylate/polyvinyl acetate
- poly-tert-butyl acrylate/polyvinyl acetate

25. Polymer that can be obtained by the method which consists in putting into contact an ethylenically unsaturated monomer having the formula: $CXX'(=CV-CV')_b=CH_2$, a radical polymerization initiator and a compound having formula (IIIA), (IIIB), (IVA), (IVB) or (VB).

26. Polymer according to Claim 25, characterized by the fact that it has a polydispersity index of at most 2.

27. Polymer according to Claim 25 or 26, characterized by the fact that it has a polydispersity index of at most 1.5.

28. Compound having general formula (IIA) or (IIB), characterized by the fact that it has a polydispersity index of at most 2.